



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2011



Modalidade B | 16 questões resolvidas passo a passo

Parte I — múltipla escolha | Parte II — analítico-expositivas

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2011

Gabarito rápido — Parte A

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c	c	b	d	a	e	c	e	b	a

Convenções adotadas

Massas atômicas conforme a folha de dados do exame (g mol^{-1}): H=1,0; C=12,0; O=16,0; Na=23,0; Si=28,1; Ba=137,3. Onde o exame omite, adota-se N=14,0; S=32,1; Cl=35,5; K=39,1; Ca=40,1. $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $K_c(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$.

Conferência com o material oficial

Parte A — as dez alternativas conferem com o gabarito publicado no caderno anual do Programa Nacional Olimpíadas de Química (*Comentários — edição 2011*, p. 61): **C, C, B, D, A, E, C, E, B, A**.

Parte B — os resultados desta resolução coincidem com as *Respostas escolhidas* publicadas no mesmo caderno: 13a.1 ($\Delta t_c = 3,72 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$), 13a.2 ($\pi = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm}$), 13b ($M \approx 1,43 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$), 14a, 14b (SiO_2 limitante), 14c (4,01 g). A **Questão 15** é a única exceção: a resposta publicada contém erros de fórmula molecular e de contagem de centros estereogênicos, discutidos em detalhe na própria questão.

Parte A

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

É comum encontrarmos objetos que brilham no escuro, particularmente brinquedos de crianças. Tais objetos podem apresentar o sulfeto de zinco em sua constituição. Este fenômeno ocorre em razão de que alguns elétrons destes átomos absorvem energia luminosa e com isso saltam para níveis de energia mais externos. Esses elétrons retornam aos seus níveis de origem, liberando energia luminosa. Essa característica pode ser explicada considerando o modelo atômico proposto por:

- | | |
|---------------|----------------|
| a) Thomson | d) Marie Curie |
| b) Rutherford | e) Planck |
| c) Bohr | |

Resolução comentada

Palavras-chave do enunciado. “Saltam para níveis de energia mais externos” e “retornam aos seus níveis de origem, liberando energia luminosa”. Isso é, literalmente, a descrição do **salto quântico** — o postulado central do modelo de **Bohr** (1913).

Os três postulados de Bohr:

1. O elétron só pode ocupar órbitas de energia **quantizada** (níveis discretos), nas quais não irradia.
2. Ao absorver um quantum de energia, salta para um nível mais externo (estado *excitado*).
3. Ao retornar, emite a diferença de energia como um fóton:

$$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = h\nu$$

Por que não os demais:

- **Thomson (1898)** — modelo do “pudim de passas”: esfera positiva com elétrons incrustados. Não há níveis de energia, logo não explica emissão de luz em frequências definidas.
- **Rutherford (1911)** — modelo nuclear planetário. Prevê o núcleo, mas os elétrons poderiam ter *qualquer* energia; pior, pela eletrodinâmica clássica eles espiralariam para o núcleo em $\sim 10^{-11}$ s. Não explica espectros descontínuos.
- **Marie Curie** — pesquisou radioatividade (descobriu o polônio e o rádio); não propôs modelo atômico.
- **Planck (1900)** — introduziu a quantização da *energia radiante* ($E = h\nu$), base indispensável do trabalho de Bohr, mas não um modelo *atômico*.

O fenômeno real

O brilho prolongado dos brinquedos é **fosforescência**, e não simples fluorescência. No ZnS dopado com Cu ou Eu, o elétron excitado fica “preso” em um estado metaestável (armadilha na rede cristalina) e só decai lentamente — por isso o objeto continua brilhando minutos ou horas após ser retirado da luz.

Resposta

Alternativa (c) — Bohr

Questão 2

Até 1982, a pressão padrão era tomada como 1 atm (101 325 Pa) e a temperatura como 0 °C, e portanto o volume molar de um gás nas CNTP era 22,4 L/mol. A partir de 1982, a IUPAC alterou o valor da pressão padrão, de forma que as novas condições passaram a ser $T = 273,15$ K e $p = 100\,000$ Pa (1 bar). Assim, o valor recomendado hoje pela IUPAC para o volume molar é:

- | | |
|--|--|
| a) $V_m = 0,021631 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | d) $V_m = 0,035745 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| b) $V_m = 0,035845 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | e) $V_m = 0,027211 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ |
| c) $V_m = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ | |

Resolução comentada

Passo 1 — Escolher a constante coerente com as unidades do SI. Como a pressão está em pascal e o volume será em m^3 , usa-se

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Passo 2 — Aplicar a equação dos gases ideais para 1 mol.

$$V_m = \frac{RT}{p} = \frac{(8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273,15 \text{ K})}{100\,000 \text{ Pa}}$$

$$V_m = \frac{2270,9}{100\,000} = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Passo 3 — Confirmar pela via rápida. O antigo valor era 22,4 L/mol a 101 325 Pa. Como $V \propto 1/p$ a T constante:

$$V_m^{\text{novo}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1} \times \frac{101\,325}{100\,000} = 22,4 \times 1,01325 = 22,70 \text{ L mol}^{-1}$$

$$22,71 \text{ L mol}^{-1} = 22,71 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0,02271 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \checkmark$$

Cuidado com as unidades

$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$. As alternativas (b), (d) e (e) estão uma ordem de grandeza fora do razoável; a (a) corresponderia a $21,6 \text{ L/mol}$, valor *menor* que o antigo — impossível, já que a pressão padrão **diminuiu** e o gás deve ocupar *mais* volume.

Resposta

$$V_m = 0,022711 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 22,711 \text{ L mol}^{-1} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

Questão 3

Para correção da acidez do solo, o procedimento de rotina é a calagem, através da incorporação de um **óxido básico**. É correto afirmar que esse óxido básico pode ser:

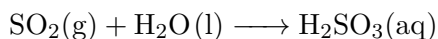
- | | |
|-------------------|-----------------|
| a) MgO_2 | d) NaO |
| b) CaO | e) CO |
| c) SO_2 | |

Resolução comentada

Critério. Óxidos **básicos** são os de metais de baixa eletronegatividade e baixo Nox (grupos 1 e 2, essencialmente): a ligação é predominantemente iônica e o íon O^{2-} livre reage com a água gerando OH^- . Óxidos de ametais são **ácidos**.

Análise alternativa por alternativa:

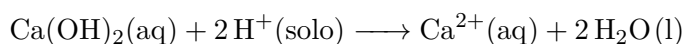
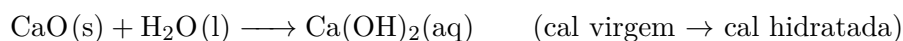
- **(a) MgO_2** — fórmula *incorreta*. O magnésio é do grupo 2, com Nox fixo +2; com O^{2-} forma MgO . A fórmula escrita corresponderia a um *peróxido*, que seria MgO_2 apenas se contivesse O_2^{2-} — espécie instável e sem uso em calagem. **Descartada.**
- **(c) SO_2** — óxido **ácido**. Em água forma ácido sulfuroso, *agravando* a acidez:



É, aliás, um dos causadores da chuva ácida. **Descartada.**

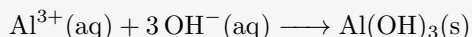
- **(d) NaO** — fórmula *inexistente*. O sódio tem Nox +1, formando Na_2O . **Descartada.**
- **(e) CO** — óxido **neutro** (ou indiferente): não reage com água nem forma sal com bases. Além disso é um gás altamente tóxico. **Descartada.**
- **(b) CaO** — a **cal virgem**, óxido básico por excelência. **Correta.**

Química da calagem. O CaO hidrata-se no solo e neutraliza a acidez:



Duplo benefício agronômico

Além de elevar o pH, a calagem **precipita o alumínio tóxico**:



O Al^{3+} livre é o principal responsável por atrofiar as raízes em solos ácidos — muito mais do que o próprio H^{+} . E o Ca^{2+} liberado é ele próprio um macronutriente.

Resposta

Alternativa (b) — CaO

Questão 4

A porcentagem de álcool adicionado à gasolina é regulamentada por lei, e recentemente foi estabelecido um novo padrão que é de 18 a 24 % (volume/volume). Quando 50 mL de água forem misturados a 50 mL de gasolina comercializada com o **máximo teor permitido** de álcool, será observada a formação de:

- a) 100 mL de uma mistura homogênea
- b) Duas fases de 50 mL cada
- c) Duas fases, sendo a mais densa de 38 mL
- d) Duas fases, sendo a mais densa de 62 mL
- e) Duas fases, sendo a mais densa de 74 mL

Resolução comentada

Passo 1 — Composição da gasolina comercial. “Máximo teor permitido” significa 24 % v/v de etanol:

$$V(\text{etanol}) = 0,24 \times 50 \text{ mL} = 12 \text{ mL}$$

$$V(\text{hidrocarbonetos}) = 50 - 12 = 38 \text{ mL}$$

Passo 2 — O que acontece ao adicionar água. O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é uma molécula **anfífila**, mas com cadeia curtíssima: a hidroxila faz **ligações de hidrogênio** com a água, e essa interação domina. Já os hidrocarbonetos da gasolina são apolares e só interagem por forças de dispersão.

Resultado: o etanol **migra integralmente para a fase aquosa** (fenômeno da *extração líquido-líquido*), enquanto os hidrocarbonetos permanecem separados.

Passo 3 — Volumes das duas fases resultantes.

$$\text{Fase aquosa (água + etanol)} = 50 + 12 = \mathbf{62 \text{ mL}}$$

$$\text{Fase orgânica (hidrocarbonetos)} = \mathbf{38 \text{ mL}}$$

Passo 4 — Qual é a mais densa?

$$\rho(\text{água}) \approx 1,00 \text{ g cm}^{-3} \quad \rho(\text{gasolina}) \approx 0,75 \text{ g cm}^{-3}$$

A fase aquosa é a **inferior** (mais densa) e mede 62 mL.

O “teste da proveta”

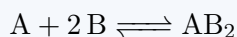
É exatamente este o ensaio usado pelos postos e pelo Inmetro para detectar adulteração. Mede-se 50 mL de gasolina, adiciona-se 50 mL de solução aquosa de NaCl e agita-se. O aumento do volume da fase aquosa *revela* o teor de álcool. Usa-se salmoura, e não água pura, porque o **efeito salting-out** força o etanol a se distribuir de forma mais completa e torna a interface mais nítida. Na alternativa (c), 38 mL é o volume da fase *menos* densa — a distratora para quem confunde as duas camadas.

Resposta

Duas fases; a mais densa (aquosa) com 62 mL $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Questão 5

Supondo que a seguinte reação ocorra por meio de um mecanismo de uma **única etapa elementar** nas duas direções:



Sendo k_1 e k_2 as constantes, a uma determinada temperatura, para as reações direta e inversa, respectivamente, assinale a alternativa correta.

- a) $k_1/k_2 = k = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$
- b) $k_1/k_2 = k = [\text{A}][\text{B}]^2/[\text{AB}_2]$
- c) $k_2/k_1 = k = [\text{AB}_2]^2/[\text{A}][\text{B}]$
- d) $k_2/k_1 = k = [\text{A}][\text{B}]^2/[\text{AB}_2]^2$
- e) $k_2 + k_1 = k' = [\text{AB}_2]/[\text{A}][\text{B}]^2$

Resolução comentada

Passo 1 — Escrever as leis de velocidade. A informação “etapa **elementar**” é o que autoriza ler os expoentes diretamente dos coeficientes estequiométricos (o que *não* é permitido em reações globais):

$$\begin{aligned} \text{Direta: } v_1 &= k_1 [\text{A}] [\text{B}]^2 \\ \text{Inversa: } v_2 &= k_2 [\text{AB}_2] \end{aligned}$$

Passo 2 — Impor a condição de equilíbrio. O equilíbrio químico é **dinâmico**: as duas reações continuam ocorrendo, mas com velocidades *iguais*, de modo que as concentrações não

mudam:

$$v_1 = v_2 \quad \Longrightarrow \quad k_1 [A] [B]^2 = k_2 [AB_2]$$

Passo 3 — Isolar a razão das constantes.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[AB_2]}{[A] [B]^2} = K_c$$

O resultado reproduz exatamente a forma da constante de equilíbrio: produtos no numerador, reagentes no denominador, cada um elevado ao seu coeficiente.

Por que isso é importante

Esta dedução, devida a Guldberg e Waage, foi historicamente a **primeira justificativa** da lei da ação das massas — e mostra que a constante de equilíbrio não é um postulado isolado, mas uma *consequência* da cinética. Ela também explica por que um catalisador não desloca o equilíbrio: ao acelerar a reação direta, ele acelera a inversa na mesma proporção, de modo que k_1/k_2 permanece constante.

Sobre a alternativa (e): soma de constantes de velocidade não tem significado físico algum — as unidades de k_1 ($L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e de k_2 (s^{-1}) sequer são compatíveis.

Resposta

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[AB_2]}{[A][B]^2} \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Questão 6

O volume de ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ necessário para neutralizar uma mistura de 0,40 g de hidróxido de sódio e 1,71 g de hidróxido de bário é:

- a) 20 mL b) 30 mL c) 50 mL d) 200 mL e) 300 mL

Resolução comentada

Ideia central. Numa neutralização completa, o que precisa ser igualado é a quantidade de matéria de H^+ e de OH^- — e não a de “ácido” e “base”. É preciso, portanto, contar quantas hidroxilas cada base fornece.

Passo 1 — OH^- vindo do NaOH (monobase).

$$M(\text{NaOH}) = 23,0 + 16,0 + 1,0 = 40,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0,40 \text{ g}}{40,0 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow n_1(OH^-) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 2 — OH^- vindo do $Ba(OH)_2$ (dibase).

$$M(\text{Ba(OH)}_2) = 137,3 + 2(16,0 + 1,0) = 137,3 + 34,0 = 171,3 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{1,71 \text{ g}}{171,3 \text{ g mol}^{-1}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_2(\text{OH}^-) = 2 \times 1,0 \times 10^{-2} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

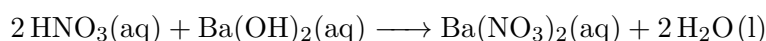
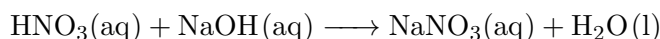
Passo 3 — Total de hidroxilas.

$$n_{\text{total}}(\text{OH}^-) = 1,0 \times 10^{-2} + 2,0 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — Volume de HNO_3 . O ácido nítrico é **monoprótico**: $n(\text{H}^+) = n(\text{HNO}_3)$.

$$V = \frac{n(\text{HNO}_3)}{C} = \frac{3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol L}^{-1}} = 0,30 \text{ L} = 300 \text{ mL}$$

Equações envolvidas:



Armadilha

Quem esquece o fator 2 do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ soma $1,0 \times 10^{-2} + 1,0 \times 10^{-2} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ e obtém 200 mL — exatamente a alternativa (d). O “0,40 g” e o “1,71 g” foram escolhidos justamente para dar 10^{-2} mol de *cada base*, deixando o fator 2 como único discriminante.

Resposta

$$V = 300 \text{ mL} \Rightarrow \text{Alternativa (e)}$$

Questão 7

O etanol anidro pode ser obtido a partir do etanol 96° GL por tratamento com cal virgem, CaO . A cal virgem reage com a água conforme a equação abaixo, desidratando o etanol:



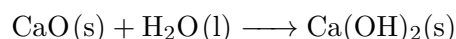
Sobre esse processo é CORRETO afirmar que:

- o hidróxido de cálcio formado reage com o etanol.
- o óxido de cálcio reage com etanol para retirar a água.
- o hidróxido de cálcio formado pode ser separado por filtração.
- a mistura obtida após a reação é uma mistura homogênea.
- o óxido de cálcio atua como um agente redutor.

Resolução comentada

O problema a resolver. Etanol e água formam uma **mistura azeotrópica** de composição 95,6 % m/m em etanol, que ferve a 78,2 °C — abaixo do ponto de ebulição de ambos os componentes puros. Nenhuma destilação simples, por mais eficiente, ultrapassa essa barreira. É por isso que se recorre a um **agente químico dessecante**.

Como o CaO resolve. O óxido de cálcio sequestra a água *quimicamente* — não por destilação —, convertendo-a em um sólido:

**(c) — Correta**

Repare nos estados físicos na própria equação do enunciado: reagente **sólido**, produto **sólido**. O Ca(OH)_2 é praticamente insolúvel em etanol (e pouco solúvel mesmo em água, $K_{ps} = 5,5 \times 10^{-6}$), permanecendo em suspensão. Trata-se de um sistema **heterogêneo** sólido-líquido, e a separação natural é a **filtração** (na prática, filtra-se e depois destila-se o etanol recolhido).

(a) — Falsa

O etanol é um ácido extremamente fraco ($pK_a \approx 16$, comparável ao da água). O Ca(OH)_2 é base fraca demais para desprotoná-lo em extensão apreciável — não há formação de etóxido de cálcio nessas condições. Se reagisse, aliás, o processo destruiria justamente o produto desejado.

(b) — Falsa

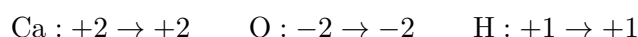
Inverte o mecanismo: o CaO reage com a **água**, e não com o etanol. A própria equação do enunciado deixa isso explícito.

(d) — Falsa

Justamente o contrário: há um sólido disperso no líquido, o que caracteriza uma mistura **heterogênea**. Fosse homogênea, o item (c) seria impossível.

(e) — Falsa

Não há oxirredução alguma. Confira os números de oxidação antes e depois:



Nenhum Nox se altera — é uma reação ácido-base de Lewis (o O^{2-} é a base; a água, o ácido).

Resposta

Alternativa (c)

Questão 8

Os compostos aromáticos, por serem bastante estáveis, dão preferencialmente reações de substituição e, dentre essas, as reações de substituição eletrofílicas são as mais favoráveis. Considerando essas reações, indique a alternativa que apresenta os compostos em ordem **crescente** de reatividade numa reação de nitração:

- a) Clorobenzeno, Anilina, Benzeno e Tolueno
- b) Tolueno, Benzeno, Anilina e Clorobenzeno
- c) Benzeno, Anilina, Tolueno e Clorobenzeno
- d) Benzeno, Tolueno, Clorobenzeno e Anilina
- e) Clorobenzeno, Benzeno, Tolueno e Anilina

Resolução comentada

O princípio. Na substituição eletrofílica aromática (SEAr) a etapa lenta é o ataque do eletrófilo ao anel, que gera o **íon arênio** (complexo σ) — um carbocátion deslocalizado. Tudo o que *estabilizar* esse carbocátion abaixa a energia do estado de transição e **acelera** a reação; tudo o que o *desestabilizar*, retarda.

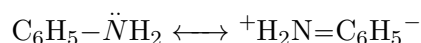
Na nitração o eletrófilo é o íon nitrônio, gerado *in situ*:



Classificando os quatro substituintes. Cada grupo age por dois mecanismos que podem se somar ou se opor: o efeito **indutivo** (I , que se propaga pelas ligações σ) e o efeito de **ressonância** (M , que só existe quando há par de elétrons ou orbital π conjugado com o anel).

Composto	Efeitos	Consequência
Clorobenzeno	$-I$ forte, $+M$ fraco	O cloro é muito eletronegativo e <i>retira</i> densidade pelo σ . Seu par $3p$ conjuga mal com o $2p$ do carbono (orbitais de tamanhos diferentes), de modo que o $+M$ não compensa o $-I$. Desativante.
Benzeno	—	Referência, sem substituinte.
Tolueno	$+I$, hiperconjugação	A metila empurra elétrons. Efeito modesto, porém real: ativante fraco.
Anilina	$+M$ muito forte	O par não ligante do nitrogênio conjuga-se plenamente com o anel, despejando carga negativa nas posições <i>orto</i> e <i>para</i> . Ativante fortíssimo.

A ressonância da anilina é decisiva — o nitrogênio literalmente doa seu par para dentro do anel:



Nada parecido acontece com o cloro em grau apreciável, nem com a metila (que não tem par para doar).

A ordem crescente é, portanto:



que corresponde à alternativa (e). Como referência quantitativa, as velocidades relativas de nitração são da ordem de 0,03 para o clorobenzeno, 1 para o benzeno, 25 para o tolueno e um fator de 10^3 ou mais para a anilina.

A pegadinha experimental da anilina

Na prática, nitrar anilina diretamente com a mistura sulfonítrica dá muito *meta*-nitroanilina — resultado aparentemente contraditório. A razão é que, no meio fortemente ácido, o nitrogênio é **protonado** a $-\text{NH}_3^+$, que é um grupo desativante e *meta*-dirigente. Por isso o procedimento correto passa por *proteger* o nitrogênio como acetanilida antes de nitrar.

A questão, contudo, pergunta pela reatividade intrínseca da *anilina* — a molécula neutra — e nesse quesito ela é, de longe, a mais reativa das quatro.

Resposta

Alternativa (e) — Clorobenzeno < Benzeno < Tolueno < Anilina

Questão 9

O nome sistemático (IUPAC) do paracetamol, um dos analgésicos mais consumidos em todo o mundo, é **N-(4-hidroxifenil)etanamida**. O paracetamol pode ser obtido a partir da reação de:

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| a) Um ácido e um anidrido | d) Uma amina e um álcool |
| b) Uma amina e um anidrido | e) Um ácido e um álcool |
| c) Um ácido e um éster | |

Resolução comentada

Passo 1 — traduzir o nome em estrutura. O nome IUPAC é montado de trás para frente:

- **etanamida** — a função principal é uma **amida** de dois carbonos: $\text{CH}_3\text{--CO--NH}_2$;
- **N-(4-hidroxifenil)** — o prefixo *N*- indica que o substituinte está no **nitrogênio**, e não na cadeia carbônica. O grupo é um anel benzênico com uma hidroxila na posição *para*.

Juntando:



Passo 2 — desconectar a molécula. O truque de qualquer questão de síntese é olhar para a *ligação que foi formada*. Aqui é a ligação C–N da amida. Cortando-a mentalmente, sobram duas peças:

- do lado do nitrogênio: $\text{H}_2\text{N--C}_6\text{H}_4\text{--OH}$, o **4-aminofenol** — uma **amina** (aromática);
- do lado do carbono: um fragmento acetila $\text{CH}_3\text{--CO}^-$, que precisa vir de um **derivado de ácido acético** suficientemente reativo.

Passo 3 — escolher o agente acilante. A formação de amida a partir de amina exige um derivado *ativado*. Entre as opções do enunciado, só o **anidrido** serve, e é exatamente o que se usa na indústria:



Amina + anidrido acético $\Rightarrow$ alternativa (b).

Por que as outras não funcionam

- (a) **ácido + anidrido** e (c) **ácido + éster** — não há fonte de nitrogênio em nenhuma das duas. Sem nitrogênio, não há amida.
- (d) **amina + álcool** — álcoois não acilam aminas; o $-\text{OH}$ é péssimo grupo de saída. A reação simplesmente não ocorre.
- (e) **ácido + álcool** — essa é a esterificação de Fischer, que produziria um *éster*, não uma amida. E, de novo, sem nitrogênio.

Por que o anidrido e não o ácido acético

Aquecer 4-aminofenol com ácido acético formaria primeiro o sal $\text{ArNH}_3^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$ e só produziria a amida sob temperaturas altas e com mau rendimento. O anidrido acético é bem mais eletrofílico — seu grupo de saída, o acetato, é estável — e reage à temperatura branda, em meio aquoso, sem tocar na hidroxila fenólica. É essa quimiosseletividade que faz dele o reagente da síntese industrial desde 1878.

Resposta

Alternativa (b) — uma amina e um anidrido

Questão 10

Um composto orgânico foi submetido a análise por espectrometria de massas (EM), por infravermelho (IV) e por ressonância magnética de carbono-13 (RMN- ^{13}C), e as seguintes informações foram obtidas:

- Por EM, sua massa foi definida como sendo 102 g mol^{-1} .
- Por IV constatou-se a presença de uma carbonila.
- Por RMN- ^{13}C , deduziu-se que a molécula contém 2 carbonos metílicos (CH_3), 2 carbonos metilênicos (CH_2) e um carbono não hidrogenado.

Esse composto pode ser:

- O butanoato de metila
- A pentanona

- c) O 2-metilpropanoato de metila
- d) O ácido pentanoico
- e) O 2-hidroxi-3-metil-butanal

Resolução comentada

A lógica da elucidação estrutural. Cada técnica entrega um dado diferente, e a resposta está na *interseção* dos três. Vamos usá-los na ordem em que mais restringem.

Dado III (RMN- ^{13}C) — o esqueleto de carbono

Este é o dado mais forte, porque conta os carbonos e classifica cada um pelo número de hidrogênios ligados:



E os hidrogênios ligados a carbono somam $2 \times 3 + 2 \times 2 + 0 = 10$.

Dado I (EM) — a fórmula molecular

Com 5 carbonos e 10 hidrogênios:

$$5 \times 12 + 10 \times 1 = 70 \implies 102 - 70 = 32 \equiv 2 \text{ O}$$

A fórmula é $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Como todos os 10 hidrogênios já estão em CH_3 e CH_2 , **não sobra nenhum hidrogênio para um $-\text{OH}$ ou um $-\text{CHO}$** . Guarde isso: é o que elimina metade das alternativas.

Confirmando pelo índice de deficiência de hidrogênio:

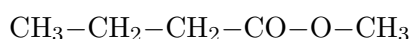
$$\text{IDH} = \frac{2(5) + 2 - 10}{2} = 1$$

— exatamente uma insaturação, que o IV identifica como a carbonila. Logo **não há anel nem outra dupla ligação**.

Dado II (IV) — o carbono não hidrogenado é a carbonila

O único carbono sem hidrogênio da molécula tem de ser o da carbonila. E, como há dois oxigênios e nenhum OH, a função só pode ser **éster**: $-\text{CO}-\text{O}-$.

Montando a molécula. Um éster $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ com 2 CH_3 e 2 CH_2 :



- metilas: a do fim do grupo propila e a do grupo metoxila $\Rightarrow 2 \text{ CH}_3 \checkmark$
- metilenos: os dois CH_2 centrais do grupo propila $\Rightarrow 2 \text{ CH}_2 \checkmark$
- carbono sem hidrogênio: o da carbonila $\Rightarrow 1 \checkmark$

É o **butanoato de metila**, alternativa (a) — o éster responsável, aliás, pelo cheiro característico de maçã.

Eliminando as demais

Alternativa	Fórmula	Falha
(b) pentanona	$C_5H_{10}O$	$M = 86$, não 102. Só um oxigênio.
(c) 2-metilpropanoato de metila	$C_5H_{10}O_2$	Massa correta, mas o padrão de RMN não bate: tem 3 CH_3 , 1 CH e nenhum CH_2 .
(d) ácido pentanoico	$C_5H_{10}O_2$	Massa correta, mas tem 1 CH_3 e 3 CH_2 . Além disso, o $-OH$ do ácido exigiria um hidrogênio a mais fora de CH_3/CH_2 .
(e) 2-hidroxi-3-metil-butanal	$C_5H_{10}O_2$	Massa correta, mas tem 2 CH_3 , nenhum CH_2 , e dois carbonos monoidrogenados (CH) além do CHO — que também carrega hidrogênio, contrariando “carbono não hidrogenado”.

A alternativa (c) é o distrator bem construído

Repare que (c), (d) e (e) têm todas a *mesma fórmula molecular* do gabarito, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, e portanto a mesma massa de 102. A espectrometria de massas sozinha não separa nenhuma delas — é a RMN de ^{13}C , com sua contagem de CH_3 e CH_2 , que decide. A questão foi montada justamente para punir quem pára no primeiro dado.

Resposta

Alternativa (a) — butanoato de metila

Parte B

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Periodicidade

Considerando os 3 elementos (A, B e C) indicados na tabela periódica abaixo, determine:

A 10x10 grid with three colored squares:

- A blue square labeled 'A' at row 4, column 1.
- A yellow square labeled 'C' at row 5, column 2.
- A red square labeled 'B' at row 4, column 9.

- a) O átomo que apresenta:
 - a.1) o maior raio atômico;
 - a.2) a maior afinidade eletrônica;
 - a.3) a maior energia de ionização.
- b) A fórmula do composto formado entre:
 - b.1) o átomo A e o átomo B;

- b.2)** o átomo B e o flúor;
b.3) o átomo C e o oxigênio.

Resolução comentada

Identificação prévia dos três elementos

Lendo as posições na grade:

Símbolo	Grupo	Período	Elemento	Configuração de valência
A	1	3	Na (sódio)	$[\text{Ne}] 3s^1$
B	16	3	S (enxofre)	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
C	2	4	Ca (cálcio)	$[\text{Ar}] 4s^2$

a.1) Maior raio atômico

O raio atômico **crece para a esquerda e para baixo** na tabela: aumenta com o número quântico principal n (mais camadas) e diminui com a carga nuclear efetiva Z_{ef} ao longo de um período.

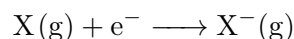
- S e Na estão no *mesmo* período. Como o enxofre está muito mais à direita, tem Z_{ef} bem maior e é **muito menor** que o sódio.
- Ca está um período *abaixo* do Na (camada $4s$ contra $3s$), o que o faria maior; mas está uma casa à direita, o que o faria menor. **O efeito da camada extra domina.**

$$r(\text{Ca}) = 197 \text{ pm} > r(\text{Na}) = 186 \text{ pm} \gg r(\text{S}) = 104 \text{ pm}$$

Maior raio atômico: **C** (Ca)

a.2) Maior afinidade eletrônica

A afinidade eletrônica mede a energia liberada quando um átomo gasoso *captura* um elétron:



Ela cresce da esquerda para a direita: elementos próximos de completar o octeto ganham muita estabilidade ao receber um elétron.

- S ($3s^2 3p^4$) precisa de apenas 2 elétrons para atingir a configuração do argônio — recebe o primeiro avidamente.
- Na e Ca são metais: sua tendência natural é *perder* elétrons, não ganhar. O Ca, com subnível $4s$ completo, tem afinidade praticamente nula (formalmente negativa).

$$\text{S} : 200 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Na} : 53 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{Ca} : \approx 2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Maior afinidade eletrônica: **B** (S)

a.3) Maior energia de ionização

A EI é o oposto: a energia *necessária* para arrancar um elétron. Cresce para a direita e para cima, exatamente onde o raio é menor e Z_{ef} é maior.

- Na tem um único elétron $3s^1$ sobre um caroço de gás nobre — perdê-lo confere a configuração estável do neônio. EI mínima.
- Ca perde $4s^2$ com relativa facilidade; além disso o elétron está mais distante do núcleo.
- S tem o menor raio e o maior Z_{ef} do trio.

$$\text{S} : 1000 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{Ca} : 590 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{Na} : 496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Maior energia de ionização: **B (S)**

Coerência interna

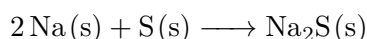
Não é coincidência que B lidere *ambas* as propriedades energéticas: EI alta e afinidade eletrônica alta caminham juntas — são as duas faces do mesmo Z_{ef} elevado. Sua combinação é justamente o que define a **eletronegatividade** (escala de Mulliken).

b.1) Composto entre A (Na) e B (S)

Metal alcalino + calcogênio $\Rightarrow$ composto iônico. Cada sódio cede 1 elétron; cada enxofre recebe 2:



Pela eletroneutralidade são necessários **dois** cátions por ânion:



b.2) Composto entre B (S) e o flúor

Aqui os dois são ametais: a ligação é **covalente**. O enxofre, por pertencer ao 3º período, dispõe de orbitais $3d$ e admite **camada de valência expandida**, podendo acomodar até 6 ligações. O composto mais estável e representativo é:



Geometria **octaédrica** (AX_6 , hibridação sp^3d^2), molécula apolar. É um gás excepcionalmente inerte, usado como isolante elétrico em subestações — e um gás de efeito estufa potentíssimo.

Outras estequiometrias aceitáveis

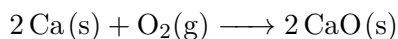
O enxofre também forma SF_4 (AX_4E , gangorra) e SF_2 (AX_2E_2 , angular). Qualquer uma seria defensável, mas o SF_6 é o termo mais estável da série e o esperado como resposta. Note o contraste com o oxigênio, do 2º período, que *não* tem orbitais d acessíveis e por isso só forma OF_2 .

b.3) Composto entre C (Ca) e o oxigênio

Metal alcalinoterroso + oxigênio $\Rightarrow$ óxido iônico. As cargas $+2$ e -2 se cancelam na proporção 1:1:



CaO (óxido de cálcio, a cal virgem)



É exatamente o óxido básico da Questão 3 desta mesma prova.

Questão 12 — Estruturas de Lewis e geometria

Para cada uma das espécies químicas abaixo:

I) NH_4^+ II) PCl_3 III) CO_3^{2-} IV) NO_3^- V) BF_4^-

a) Escreva a estrutura de Lewis.

b) Indique:

- b.1) a hibridação do átomo central;
- b.2) o número de pares de elétrons não ligantes sobre o átomo central;
- b.3) o número de ligações sigma e de ligações pi envolvendo o átomo central;
- b.4) a geometria em torno do átomo central.

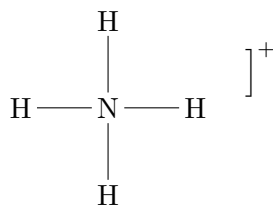
Resolução comentada

Roteiro aplicado a todas as espécies

(1) Contar os elétrons de valência totais, *somando* a carga negativa e *subtraindo* a positiva. (2) Distribuir formando o esqueleto σ e completando os octetos dos ligantes. (3) Sobras viram pares isolados no átomo central; faltas viram ligações π . (4) Domínios eletrônicos (σ + pares isolados) fixam a hibridação e a geometria.

I) Íon amônio, NH_4^+

Contagem: $5(\text{N}) + 4 \times 1(\text{H}) - 1(\text{carga } +) = 8 \text{ elétrons} = 4 \text{ pares}$. Todos os quatro pares formam ligações N–H; não sobra nenhum.



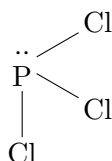
Uma das quatro ligações é **dativa**: o nitrogênio da amônia doa seu par isolado ao H^+ . Formadas, porém, as quatro ligações são **rigorosamente idênticas**.

Hibridação: sp^3 Pares isolados: 0
 Ligações: 4 σ , 0 π Geometria: **tetraédrica** ($109,5^\circ$)

II) Tricloreto de fósforo, PCl_3

Contagem: $5(\text{P}) + 3 \times 7(\text{Cl}) = 26 \text{ elétrons} = 13 \text{ pares}$. Três pares nas ligações P–Cl, nove

completando os octetos dos cloros, e **um sobra** sobre o fósforo.



(os dois pontos sobre o fósforo representam o par de elétrons não ligante)

Hibridação: sp^3 Pares isolados: **1**

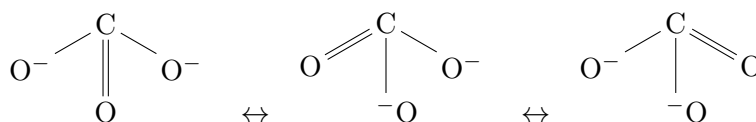
Ligações: 3 σ , 0 π Geometria: **piramidal trigonal** ($\approx 100^\circ$)

O par isolado ocupa um dos quatro vértices do tetraedro eletrônico, mas *não* conta para a geometria molecular. Como ele repele mais que os pares ligantes, o ângulo Cl–P–Cl fecha abaixo dos $109,5^\circ$ ideais. Molécula **polar**.

III) Íon carbonato, CO_3^{2-}

Contagem: $4(\text{C}) + 3 \times 6(\text{O}) + 2(\text{carga}) = 24$ elétrons = 12 pares.

Três ligações σ C–O usam 3 pares; completar os octetos dos três oxigênios exigiria 9 pares, totalizando 12 — mas então o carbono ficaria com apenas 6 elétrons. Um dos oxigênios cede um par para formar uma **ligação π** .



(três estruturas de ressonância **equivalentes**; a estrutura real é a média ponderada delas)

Hibridação: sp^2 Pares isolados: 0

Ligações: 3 σ , 1 π Geometria: **trigonal plana** (120°)

Ressonância e ordem de ligação

Não existe uma dupla “fixa”. O orbital p não hibridizado do carbono superpõe-se *simultaneamente* aos três oxigênios, formando um sistema π **deslocalizado**. Todas as três ligações C–O são idênticas, com ordem de ligação

$$\text{OL} = \frac{4 \text{ ligações}}{3 \text{ posições}} = 1,33$$

e comprimento 129 pm — intermediário entre C–O simples (143 pm) e C=O dupla (123 pm). O íon é **apolar** por simetria D_{3h} .

IV) Íon nitrato, NO_3^-

Contagem: $5(\text{N}) + 3 \times 6(\text{O}) + 1(\text{carga}) = 24$ elétrons — exatamente as mesmas 24 do carbonato.

O NO_3^- e o CO_3^{2-} são, portanto, **isoeletrônicos**, e tudo que vale para um vale para o outro:

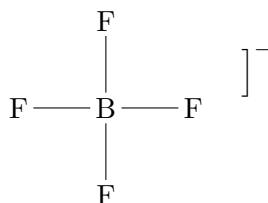
Hibridação: sp^2 Pares isolados: 0

Ligações: 3 σ , 1 π Geometria: **trigonal plana** (120°)

Também com três estruturas de ressonância, ordem de ligação 1,33 e íon apolar. A única diferença é a carga nuclear do átomo central, que torna as ligações N–O (124 pm) um pouco mais curtas.

V) Íon tetrafluoroborato, BF_4^-

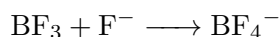
Contagem: $3(\text{B}) + 4 \times 7(\text{F}) + 1(\text{carga}) = 32$ elétrons = 16 pares. Quatro nas ligações B–F e doze completando os octetos dos flúores. Nada sobra no boro.



Hibridação: sp^3 Pares isolados: 0

Ligações: 4 σ , 0 π Geometria: **tetraédrica** ($109,5^\circ$)

Note que o boro do BF_3 é sp^2 e deficiente em elétrons (só 6); ao receber o par isolado de um F^- — reação ácido–base de **Lewis** — ele completa o octeto e **muda de hibridação**, $sp^2 \rightarrow sp^3$:



É exatamente o mesmo fenômeno do ácido bórico visto em outras provas da OBQ.

Quadro-resumo

	Espécie	e^- val.	Hibridação	Pares isolados	σ / π	Geometria
I	NH_4^+	8	sp^3	0	4 / 0	tetraédrica
II	PCl_3	26	sp^3	1	3 / 0	piramidal trigonal
III	CO_3^{2-}	24	sp^2	0	3 / 1	trigonal plana
IV	NO_3^-	24	sp^2	0	3 / 1	trigonal plana
V	BF_4^-	32	sp^3	0	4 / 0	tetraédrica

Padrão a memorizar

Todas as espécies sp^3 da lista com 0 pares isolados são tetraédricas (NH_4^+ , BF_4^-); a única com par isolado é piramidal (PCl_3). As espécies sp^2 são planas e trazem sempre uma ligação π deslocalizada. Espécies **isoeletrônicas** com o mesmo número de ligantes têm sempre a mesma geometria — daí CO_3^{2-} , NO_3^- e também BO_3^{3-} e SO_3 serem todos trigonais planos.

Questão 13 — Propriedades coligativas de uma macromolécula

Uma macromolécula biológica foi isolada de uma fonte natural em quantidade muito pequena e sua massa molar foi determinada como sendo $4,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Para uma solução preparada pela dissolução de 0,8 mg dessa macromolécula em 10,0 g de água:

a) Calcule:

a.1) o ponto de congelamento;

a.2) a pressão osmótica, a 25 °C.

- b) Suponha que a massa molar dessa macromolécula não fosse conhecida e que se pretendesse calculá-la a partir da determinação da pressão osmótica da solução citada acima, e que fosse cometido um erro de 0,1 torr na medida dessa pressão osmótica. Qual seria o valor encontrado para a massa molar da macromolécula?

Dados

$$R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad K_c(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

Resolução comentada

Ponto de partida — quantidade de matéria de soluto

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,8 \times 10^{-3} \text{ g}}{4,0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}} = 2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Duas bilionésimas de mol. Guarde esse número — ele explica tudo o que vem a seguir.

a.1) Ponto de congelamento

Passo 1 — Molalidade. A macromolécula é um não eletrólito ($i = 1$: não se dissocia).

$$W = \frac{n}{m_{\text{solvente}}} = \frac{2,0 \times 10^{-9} \text{ mol}}{10,0 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 2,0 \times 10^{-7} \text{ mol kg}^{-1}$$

Passo 2 — Abaixamento crioscópico.

$$\Delta T_c = K_c \cdot W \cdot i = 1,86 \frac{^\circ\text{C kg}}{\text{mol}} \times 2,0 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 3,7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$$

Passo 3 — Temperatura de congelamento.

$$T_c = 0,00 - 3,7 \times 10^{-7} = -3,7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_c \approx -3,7 \times 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C} \quad (\text{praticamente } 0 \text{ }^\circ\text{C})$$

Por que a crioscopia é inútil aqui

Um abaixamento de $0,00000037 \text{ }^\circ\text{C}$ é cerca de **mil vezes menor** que a sensibilidade do melhor termômetro de laboratório ($\pm 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$). A crioscopia é, portanto, **completamente inadequada** para determinar massas molares de macromoléculas — serve bem apenas para solutos pequenos, de M na casa das centenas.

a.2) Pressão osmótica a 25 °C

Passo 1 — Volume da solução. Sendo extremamente diluída, o volume é essencialmente o da água ($\rho \approx 1,0 \text{ g mL}^{-1}$):

$$V \approx 10,0 \text{ mL} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$$

Passo 2 — Equação de van't Hoff.

$$\pi = \frac{nRT}{V} = \frac{(2,0 \times 10^{-9} \text{ mol})(0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})}{1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3}$$

$$\pi = \frac{4,887 \times 10^{-8} \text{ dm}^3 \text{ atm}}{1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3} = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm}$$

Passo 3 — Converter para torr.

$$\pi = 4,89 \times 10^{-6} \text{ atm} \times 760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

$$\pi = 4,9 \times 10^{-6} \text{ atm} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ torr}$$

A osmometria é bem melhor — mas nem tanto

Compare as ordens de grandeza: a crioscopia dá 10^{-7} da unidade medida ($^{\circ}\text{C}$), enquanto a osmometria dá 10^{-3} da sua (torr). A pressão osmótica é a propriedade coligativa **mais sensível**, e por isso é a de escolha para polímeros e proteínas. Ainda assim, como o item (b) vai mostrar, $3,7 \times 10^{-3}$ torr continua sendo um valor desconfortavelmente pequeno.

b) Massa molar obtida com erro de 0,1 torr

Passo 1 — Pressão que seria efetivamente lida. O erro de 0,1 torr é somado ao valor verdadeiro:

$$\pi_{\text{medida}} = 3,7 \times 10^{-3} + 0,1 = 0,1037 \text{ torr}$$

$$\pi_{\text{medida}} = \frac{0,1037}{760} = 1,365 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Passo 2 — Inverter a equação de van't Hoff. Com $n = m/M$, a equação $\pi V = nRT$ torna-se

$$M = \frac{mRT}{\pi V}$$

$$M = \frac{(0,8 \times 10^{-3} \text{ g})(0,082)(298)}{(1,365 \times 10^{-4} \text{ atm})(1,00 \times 10^{-2} \text{ dm}^3)} = \frac{1,955 \times 10^{-2}}{1,365 \times 10^{-6}}$$

$$M \approx 1,4 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 3 — Dimensionar o estrago.

$$\text{erro relativo} = \frac{4,0 \times 10^5 - 1,4 \times 10^4}{4,0 \times 10^5} \times 100 \% \approx 96 \%$$

O valor encontrado seria quase **trinta vezes menor** que o verdadeiro.

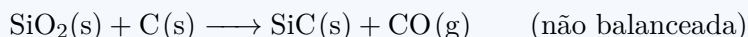
A lição experimental

Um erro absoluto de 0,1 torr parece minúsculo — é o que se obtém lendo um manômetro comum. Mas ele é **27 vezes maior que o próprio sinal** a ser medido ($3,7 \times 10^{-3}$ torr). Como $M \propto 1/\pi$, o erro relativo em M é igual ao erro relativo em π , e o resultado é destruído.

Daí a estratégia real do laboratório: **concentrar a amostra**. Se em vez de 0,8 mg em 10 mL usássemos, digamos, 80 mg em 10 mL, a pressão osmótica subiria para 0,37 torr e o mesmo erro de 0,1 torr passaria a representar 27 % — ainda ruim, mas mensurável. Osmômetros de membrana modernos leem até 10^{-4} torr justamente para vencer esse limite.

Questão 14 — Carborundum (SiC)

O carbeto de silício (SiC), também conhecido como carborundum, uma substância dura empregada como abrasivo, pode ser obtido a partir da reação de SiO₂ com carbono, a altas temperaturas:



- a) Reescreva a equação química acima, devidamente balanceada.

Em um experimento colocou-se para reagir 6,01 g de SiO₂ e 7,20 g de carbono.

- b) Qual será o reagente limitante?
 c) Que massa de carborundum poderá ser obtida, considerando o consumo completo do reagente (rendimento de 100 %)?
 d) Que massa restará do reagente em excesso?
 e) Se, no experimento acima, obtêm-se 2,56 g de SiC, qual o rendimento da reação?

Resolução comentada**a) Balanceamento**

O carbono cumpre **dois papéis** nesta reação: parte dele entra na estrutura do carbeto, parte reduz o silício retirando o oxigênio como CO.

Partindo de 1 SiO₂: os 2 oxigênios saem como 2 CO, o que consome 2 C; mais 1 C vai para o SiC. Total: 3 C.



Conferência: Si 1 = 1; O 2 = 2; C 3 = 1 + 2. ✓

Trata-se do **processo Acheson** (1891), conduzido a $\approx 2500^\circ\text{C}$ em forno elétrico.

b) Reagente limitante

Passo 1 — Quantidades de matéria disponíveis.

$$M(\text{SiO}_2) = 28,1 + 2(16,0) = 60,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{6,01 \text{ g}}{60,1 \text{ g mol}^{-1}} = 0,100 \text{ mol} \quad n(\text{C}) = \frac{7,20 \text{ g}}{12,0 \text{ g mol}^{-1}} = 0,600 \text{ mol}$$

Passo 2 — Comparar com a proporção exigida (1:3). A forma segura é dividir cada quantidade pelo respectivo coeficiente; o *menor* quociente indica o limitante:

$$\frac{n(\text{SiO}_2)}{1} = 0,100 \quad \frac{n(\text{C})}{3} = \frac{0,600}{3} = 0,200$$

$$0,100 < 0,200$$

O SiO₂ é o reagente limitante

Leitura direta: 0,100 mol de SiO₂ exigiria 0,300 mol de carbono, e há 0,600 mol disponíveis — o dobro do necessário.

c) Massa teórica de SiC

A proporção $\text{SiO}_2 : \text{SiC}$ é 1:1:

$$n(\text{SiC}) = n(\text{SiO}_2) = 0,100 \text{ mol}$$

$$M(\text{SiC}) = 28,1 + 12,0 = 40,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{SiC}) = 0,100 \text{ mol} \times 40,1 \text{ g mol}^{-1} = 4,01 \text{ g}$$

$$m_{\text{teórica}}(\text{SiC}) = 4,01 \text{ g}$$

d) Massa de carbono em excesso

$$n(\text{C})_{\text{consumido}} = 3 \times n(\text{SiO}_2) = 3 \times 0,100 = 0,300 \text{ mol}$$

$$n(\text{C})_{\text{restante}} = 0,600 - 0,300 = 0,300 \text{ mol}$$

$$m(\text{C})_{\text{restante}} = 0,300 \text{ mol} \times 12,0 \text{ g mol}^{-1} = 3,60 \text{ g}$$

$$m(\text{C})_{\text{excesso}} = 3,60 \text{ g}$$

Verificação pela conservação da massa: entraram $6,01 + 7,20 = 13,21 \text{ g}$. Saem $4,01 \text{ g}$ de SiC, $3,60 \text{ g}$ de C não reagido e $0,200 \text{ mol} \times 28,0 = 5,60 \text{ g}$ de CO. Total: $4,01 + 3,60 + 5,60 = 13,21 \text{ g}$. ✓

e) Rendimento real

$$\eta = \frac{m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100 \% = \frac{2,56 \text{ g}}{4,01 \text{ g}} \times 100 \% = 63,8 \%$$

$$\eta \approx 63,8 \%$$

Por que o rendimento industrial não é 100 %

Além das perdas usuais de manipulação, a 2500°C parte do SiO_2 volatiliza-se como SiO gasoso e escapa antes de reagir, e o SiC formado pode se decompor nas regiões mais quentes do forno.

Questão 15 — Mentol: estrutura e estereoquímica

O mentol, também denominado cânfora de hortelã-pimenta, é uma substância que apresenta sabor de menta e que é encontrada em alguns óleos essenciais, como por exemplo o óleo de hortelã-pimenta. O nome sistemático (IUPAC) do mentol é **2-isopropil-5-metilciclohexanol**.

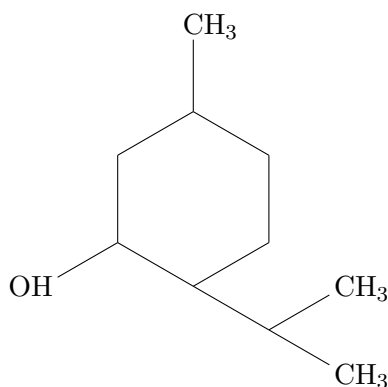
- Desenhe a estrutura do mentol sem levar em conta a estereoquímica.
- Escreva a fórmula molecular do mentol.
- Indique quais são os carbonos assimétricos presentes na molécula.
- Indique o número possível de estereoisômeros.

- e) Sabendo que o carbono ligado à hidroxila tem configuração *R* e que os grupos metila e isopropila estão, respectivamente, em posição **cis** e em posição **trans** em relação à hidroxila, faça um novo desenho da estrutura do mentol, agora com a estereoquímica correta.

Resolução comentada

(a) A estrutura plana

O nome é lido de trás para frente: o esqueleto é um **ciclo-hexanol** — anel de seis carbonos com uma hidroxila, que por definição ocupa o **carbono 1**. Sobre esse anel, um grupo **isopropila** no carbono 2 e um grupo **metila** no carbono 5.



Numerando no sentido que dá os menores localizadores: C₁ carrega o –OH, C₂ a isopropila e C₅ a metila.

(b) A fórmula molecular

Contando os carbonos:

$$\underbrace{6}_{\text{anel}} + \underbrace{3}_{\text{isopropila}} + \underbrace{1}_{\text{metila}} = 10 \text{ carbonos}$$

O composto é um álcool **saturado** e **monocíclico**. Um álcool acíclico saturado teria fórmula C_nH_{2n+2}O; cada anel retira dois hidrogênios, de modo que um álcool monocíclico saturado é C_nH_{2n}O:

$$\boxed{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O} \quad M = 156 \text{ g mol}^{-1}}$$

Conferindo pelo índice de deficiência de hidrogênio: $\text{IDH} = \frac{2(10) + 2 - 20}{2} = 1$, correspondente ao anel — e a nenhuma insaturação além dele, como esperado.

(c) Os carbonos assimétricos

Um carbono é estereogênico quando seus quatro ligantes são todos diferentes. Em um anel, isso significa comparar os *dois caminhos* que saem do carbono em torno do ciclo: se eles não forem idênticos, o carbono é assimétrico.

Carbono	Assimétrico?	Justificativa
C ₁	sim	Liga-se a -OH, -H e aos dois braços do anel. Indo por C ₂ , encontra-se a isopropila logo no primeiro carbono; indo por C ₆ , passam-se dois CH ₂ antes de chegar à metila. Caminhos diferentes.
C ₂	sim	Liga-se à isopropila, a -H e aos dois braços. Por C ₁ chega-se imediatamente ao carbono da hidroxila; por C ₃ , a dois CH ₂ .
C ₅	sim	Liga-se à metila, a -H e aos dois braços. Por C ₄ chegam-se ao C ₃ e depois ao C ₂ (isopropila); por C ₆ , direto ao C ₁ (hidroxila). Diferentes.
C ₃ , C ₄ , C ₆	não	São metilenos: carregam dois hidrogênios , e dois ligantes iguais já bastam para excluir a quiralidade.

Carbonos assimétricos: C₁, C₂ e C₅ ⇒ **3**

(d) O número de estereoisômeros

Com n centros estereogênicos independentes e *sem* possibilidade de formas *meso*, o número máximo de estereoisômeros é 2^n . Aqui os três centros carregam substituintes distintos e o anel não possui plano de simetria interno que iguale dois deles, de modo que o limite é atingido:

$$2^3 = 8 \text{ estereoisômeros}$$

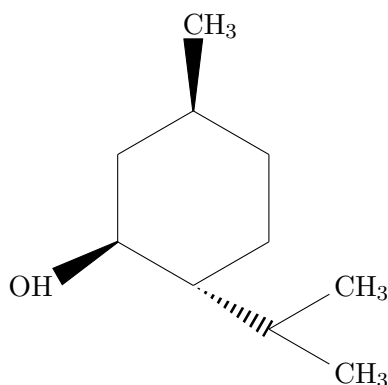
Eles se organizam em **4 pares de enantiômeros**, que recebem nomes próprios na literatura: *mentol*, *neomentol*, *isomentol* e *neoisomentol*. O que ocorre naturalmente na hortelã-pimenta é o (-)-mentol.

(e) A estrutura com a estereoquímica correta

O enunciado fixa as três configurações de maneira indireta:

- C₁ tem configuração *R*;
- a **metila** (C₅) está **cis** em relação à hidroxila — mesmo lado do plano do anel;
- a **isopropila** (C₂) está **trans** em relação à hidroxila — lado oposto.

Traduzindo em cunhas: -OH e -CH₃ para a frente do plano (cunha cheia), isopropila para trás (cunha tracejada).



Aplicando as regras de Cahn-Ingold-Prelog a cada centro, chega-se a

(1*R*, 2*S*, 5*R*)-2-isopropil-5-metilciclo-hexanol

que é exatamente o (–)-**mentol natural**. Vale notar por que a natureza escolheu justamente este dos oito: é o único estereoisômero em que os três substituintes podem ocupar simultaneamente posições **equatoriais** na conformação em cadeira, o que o torna o mais estável do conjunto — e também o único que se encaixa no receptor TRPM8, responsável pela sensação de frio.

Divergência com a resposta publicada

A *Resposta escolhida* para esta questão no caderno *Comentários — edição 2011* traz três resultados incorretos, e vale registrá-los para que o estudante não os tome por referência:

- **item (b):** publica-se $C_{10}H_{22}O$. Essa fórmula corresponde a um álcool *acíclico* de dez carbonos ($IDH = 0$) e é incompatível com o anel do ciclo-hexanol. A fórmula correta é $C_{10}H_{20}O$, de massa molar 156 g mol^{-1} — valor tabelado para o mentol.
- **item (c):** publica-se “2” carbonos assimétricos. São **três**: C_1 , C_2 e C_5 , como detalhado acima.
- **item (d):** publica-se $2^n = 2^1 = 2$ estereoisômeros — o que é inconsistente até com o próprio item (c) da mesma resolução, que havia afirmado $n = 2$. O valor correto é $2^3 = 8$, número universalmente citado para o mentol.

Questão 16 — Ozonólise e reações de adição a alcenos

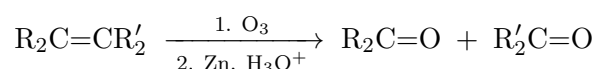
Um hidrocarboneto insaturado (**composto A**) produz, por ozonólise, **propanona** e **2-metilpropanal**.

- Escreva a estrutura e o nome do composto **A**.
- Escreva as estruturas e os nomes dos compostos orgânicos produzidos nas reações do composto **A** com:
 - B_2H_6 , seguido de oxidação;
 - H_2/Pd ;
 - $KMnO_4$, OH^- , a frio;
 - H_2O , H^+ ;
 - Br_2 , H_2O .

Resolução comentada

(a) Reconstruindo o alceno a partir dos fragmentos

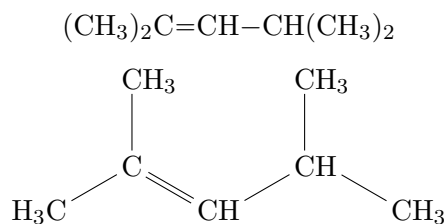
A ozonólise quebra a ligação dupla e converte cada carbono sp^2 em um carbono de **carbonila**, preservando tudo o que estava ligado a ele:



Para reconstruir o alceno basta fazer o caminho inverso: apagar os dois oxigênios e **costurar** os dois carbonos carbonílicos com uma ligação dupla.

- **propanona**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$, devolve o fragmento $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$;
- **2-metilpropanal**, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$, devolve o fragmento $=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Unindo os dois:



Para nomeá-lo, a cadeia principal deve conter a dupla ligação e ser a mais longa: são cinco carbonos (**penteno**), com a insaturação entre C_2 e C_3 e metilas em C_2 e C_4 :

A = 2,4-dimetilpent-2-eno, C_7H_{14}

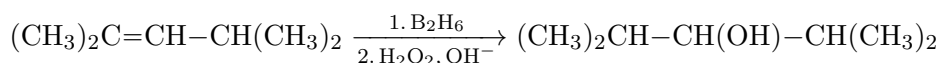
Como a ozonólise revela o grau de substituição

Note que um dos fragmentos veio como *cetona* e o outro como *aldeído*. Isso não é acaso: a cetona indica um carbono da dupla **dissubstituído** (dois grupos alquila e nenhum H), e o aldeído indica um carbono **monossubstituído** (um alquila e um H). O alceno é, portanto, **trissubstituído** — e essa informação já basta para prever a regioseletividade de todas as reações do item (b).

(b.1) B_2H_6 , seguido de oxidação — hidroboração

A hidroboração-oxidação adiciona $\text{H}-\text{OH}$ através da dupla com dupla particularidade: é **anti-Markovnikov** e **sin**.

O boro é o átomo *eletrofílico* do BH_3 , mas é volumoso e, no estado de transição de quatro centros, prefere o carbono **menos impedido** — que aqui é o C_3 , o que carrega o hidrogênio. A hidroxila, portanto, vai parar no C_3 :



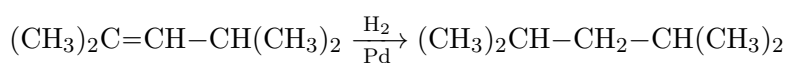
2,4-dimetilpentan-3-ol

Sobre o reagente impresso no exame

O caderno original escreve “ B_2H_6 , seguido de Zn, H^+ ”. O par Zn/H^+ é o *workup redutivo da ozonólise*, e não da hidroboração — nesta, a etapa que substitui o boro pela hidroxila é a oxidação com H_2O_2 em meio básico. Trata-se, quase certamente, de um deslize de revisão do enunciado, e a resolução acima adota a sequência pretendida: hidroboração seguida de oxidação.

(b.2) H_2/Pd — hidrogenação catalítica

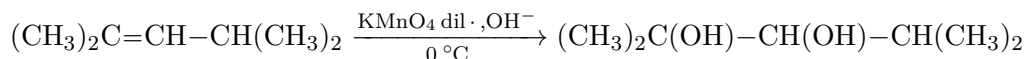
A adição *sin* de H_2 sobre a superfície do paládio simplesmente satura a dupla:



2,4-dimetilpentano

(b.3) KMnO_4 , OH^- , a frio — di-hidroxilação

Em meio **básico e frio** (condição de Baeyer), o permanganato não cliva a dupla: forma um éster cíclico de manganês que, ao hidrolisar, entrega as duas hidroxilas pela **mesma face** (adição sin):

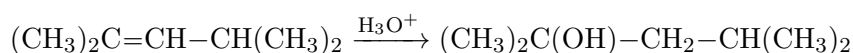


2,4-dimetilpentano-2,3-diol

Vale o contraste: se o meio fosse **quente e ácido**, o permanganato clivaria a ligação dupla e devolveria justamente a propanona e — por oxidação adicional do aldeído — o ácido 2-metilpropanoico.

(b.4) H_2O , H^+ — hidratação ácida

Agora o mecanismo é iônico e passa por **carbocátion**, o que inverte a regiosseletividade em relação a (b.1). O próton adiciona-se ao carbono que gera o cátion mais estável: protonando o C_3 forma-se um carbocátion **terciário** no C_2 . A água ataca esse centro:

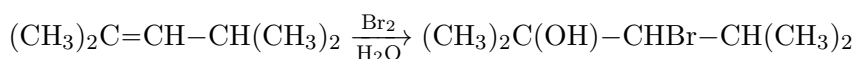


2,4-dimetilpentan-2-ol

Este é o produto de **Markovnikov**: a hidroxila no carbono *mais* substituído — exatamente o oposto de (b.1). É o par clássico que a banca quer ver contrastado.

(b.5) Br_2 , H_2O — formação de bromidrina

Com bromo em água, o intermediário é o **íon bromônio** cíclico. A água, nucleófilo do meio, ataca o carbono do anel de três membros que suporta melhor a carga positiva parcial — o **mais substituído**, C_2 . O resultado é adição **anti** de $-\text{Br}$ e $-\text{OH}$, com a hidroxila em posição Markovnikov:



3-bromo-2,4-dimetilpentan-2-ol

Um resumo que vale memorizar

As cinco reações do item (b) formam um mapa completo da adição a alcenos, e a questão está estruturada para exibi-lo:

Reagente	Regiosseletividade	Estereosseletividade
B_2H_6 , depois oxidação	anti-Markovnikov	sin
H_2/Pd	—	sin
KMnO_4 frio, OH^-	—	sin
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	Markovnikov	não seletiva (carbocátion)
$\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$	Markovnikov (para o OH)	anti

Os dois primeiros itens da tabela e o quarto formam o contraste central: mesmo alceno, mesma adição formal de água, hidroxilas em carbonos *opostos*.

Resolução comentada da OBQ 2011 — Modalidade B

extsc oicautorhspace6pt • NOIC • 2011