



NÚCLEO OLÍMPICO DE INCENTIVO AO CONHECIMENTO

OLIMPÍADA BRASILEIRA DE QUÍMICA • EXAME NACIONAL

Resolução Comentada OBQ 2013



Modalidade B | 16 questões resolvidas passo a passo

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

RESOLUÇÃO E EDIÇÃO

VITTORIO DALL'OLIO

2013

Gabarito rápido — Parte I

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

Convenções adotadas

Massas molares (em g mol^{-1}) conforme os dados de cada questão: $\text{H}=1$; $\text{C}=12$; $\text{N}=14$; $\text{O}=16$; $\text{Na}=23$; $\text{B}=10,8$. Constantes: $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Para a Questão 5, os valores fornecidos pelo próprio exame: $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$ e $\text{antilog } 0,24 = 1,74$.

Sobre a conferência com o material oficial

O caderno anual do Programa Nacional Olimpíadas de Química (*Comentários — edição 2013*) reproduz este exame, mas **não publica gabarito das questões de múltipla escolha nem soluções das analítico-expositivas** da Fase III. Todas as respostas apresentadas aqui decorrem da resolução desenvolvida neste documento, sem conferência externa. Os pontos em que o enunciado original apresenta erro ou ambiguidade estão sinalizados nas respectivas questões.

Questão 4 — sem alternativa correta

A Questão 4 apresenta cinco afirmativas e apenas **quatro** alternativas, e *nenhuma* delas reúne o par de afirmativas verdadeiras. A questão é, portanto, **anulável**, e aparece marcada com um travessão no gabarito rápido acima. A análise item a item está na própria questão.

Parte I

Questões de Múltipla Escolha

Questão 1

Sem fazer observações, no nosso cotidiano convivemos com grande quantidade de fenômenos químicos; dentre esses, destacam-se as propriedades coligativas. Isto pode ser observado no simples processo de cozimento de alimentos, pois aos alimentos (carnes, legumes e verduras) se adiciona água em quantidade e sal de cozinha (cloreto de sódio, NaCl), seguido de aquecimento até ferver para amolecer os alimentos e proporcionar sabor e aroma agradáveis, resultando uma boa refeição. Quanto às propriedades coligativas para o referido processo, pode afirmar que:

- I – o sal adicionado pode aumentar a temperatura de ebulição da água na mistura em comparação com a temperatura de ebulição normal da água pura;
- II – os legumes como tubérculos (batatas, cenouras) e outros se comportam como uma membrana semi-impermeável semelhante ao fenômeno da osmose;
- III – os alimentos e o sal adicionados interferem na pressão de vapor da água, ou melhor, diminuem a pressão de vapor da água;
- IV – se, em vez de aquecer a mistura (alimentos, água e sal), essa fosse resfriada, o seu congelamento ocorrerá a uma temperatura $> 0^\circ\text{C}$.

Assinale a alternativa correta:

- a) As afirmativas I e II estão corretas.
- b) As afirmativas I e III estão corretas.
- c) As afirmativas I e IV estão corretas.
- d) As afirmativas II e III estão corretas.
- e) As afirmativas III e IV estão corretas.

Resolução comentada

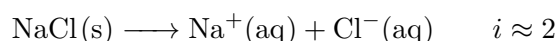
O pano de fundo. As quatro propriedades coligativas dependem apenas do *número* de partículas de soluto não volátil, e não de sua natureza. Elas são consequência de um único fato: dissolver um soluto **abaixa o potencial químico do solvente líquido**, sem alterar o do vapor nem o do sólido. Daí decorrem, em cadeia:

Propriedade	Efeito	Expressão
Tonoscopia	abaixa a pressão de vapor	$P = x_{\text{solv}} P_0$
Ebulioscopia	eleva o ponto de ebulição	$\Delta T_e = K_e W i$
Crioscopia	abaixa o ponto de congelamento	$\Delta T_c = K_c W i$
Osmometria	gera pressão osmótica	$\pi = MRT i$

Note que **ebulioscopia e crioscopia apontam para lados opostos**: uma sobe, a outra desce. É essa assimetria que a questão cobra.

I — Verdadeira

Adicionar NaCl à água de cozimento eleva a temperatura de ebulição — é ebulioscopia pura. O cloreto de sódio, além disso, é um eletrólito forte:



e o fator de van't Hoff *dobra* o efeito em relação a um soluto molecular de mesma concentração. Vale a ressalva quantitativa: uma colherada de sal em uma panela produz um aumento de fração de grau. O verbo do enunciado é “pode aumentar”, e nesse sentido a afirmativa é correta.

III — Verdadeira

É a tonoscopia, e é a *causa* do fenômeno descrito em I. Pela lei de Raoult, o soluto não volátil ocupa parte da superfície e reduz a fração molar do solvente:

$$P_{\text{solução}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^0 < P_{\text{H}_2\text{O}}^0$$

Com a pressão de vapor menor, é preciso aquecer *mais* para que ela alcance a pressão atmosférica — que é exatamente o enunciado de I. As duas afirmativas são as duas faces do mesmo fato, e é por isso que formam o par correto.

IV — Falsa

Aqui está a inversão que a questão quer pegar. A crioscopia **abaixa** o ponto de congelamento:

$$T_{\text{congelamento}} < 0 \text{ } ^\circ\text{C}$$

É o princípio de jogar sal na neve para derretê-la e o do anticongelante automotivo. A afirmativa diz o contrário. Isso elimina as alternativas (c) e (e).

II — Falsa

A ideia por trás é legítima: as membranas celulares dos vegetais são de fato semipermeáveis, e é por osmose que a batata absorve ou perde água durante o cozimento. Mas a afirmativa, como escrita, é incorreta em dois pontos:

- diz “**semi-impermeável**”, termo que não existe. O correto é *semipermeável* — uma membrana que deixa passar o solvente e retém o soluto;
- afirma que os legumes “se comportam como uma membrana *semelhante ao fenômeno da osmose*”. Uma membrana é um objeto; a osmose é um processo. Além disso, um tubérculo não é uma membrana: ele *contém* células cujas membranas são semipermeáveis.

Conclusão

São verdadeiras I e III — alternativa (b).

O papel real do sal no cozimento

Vale desfazer um mito que a própria questão insinua. O aumento da temperatura de ebulição causado pelo sal de cozinha é minúsculo: uma solução 1 mol kg^{-1} de NaCl ($\approx 58 \text{ g}$ por litro, muito mais sal do que se usa) eleva o ponto de ebulição em apenas

$$\Delta T_e = K_e W i = 0,52 \times 1 \times 2 \approx 1,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ninguém cozinha mais rápido por causa disso. O sal entra na panela por **sabor**, e o que de fato acelera o cozimento é a panela de pressão — que age sobre a *pressão externa*, não sobre propriedade coligativa alguma.

Resposta

I e III $\Rightarrow$ Alternativa (b)

Questão 2

Análise as afirmações:

- A molécula de NH_3 é polar, piramidal e tem hibridação sp^3 , enquanto a molécula de CO_2 é apolar, linear e possui hibridação sp^2 .
- Os compostos BF_3 , PCl_5 , BeH_2 e IF_7 desobedecem à regra do octeto e apresentam hibridação, respectivamente: sp^3 , sp^3d , sp e sp^3d^2 .
- No gás acetileno, C_2H_2 , ocorre uma ligação sigma ($dsp-sp$) entre os átomos de carbono.
- Quando colocamos um refrigerante no congelador por tempo prolongado, ocorre a expansão de seu conteúdo como consequência da reorganização das moléculas de água em uma estrutura cristalina hexagonal e da formação de ligações de hidrogênio.

Assinale a alternativa correta:

- a) III e IV b) I, II e IV c) II, III e IV d) I, III e IV e) I, II, III e IV

Resolução comentada

I — FALSA

A primeira metade está correta; a segunda contém um erro pontual.

NH₃ — nitrogênio com 3 ligações σ e 1 par isolado $\Rightarrow$ 4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria molecular **piramidal**, molécula **polar** ($\mu = 1,47$ D). ✓

CO₂ — carbono com 2 domínios (duas ligações duplas, nenhum par isolado):



A geometria linear e o caráter apolar estão certos, mas a hibridação é sp , e não sp^2 . O carbono usa dois orbitais híbridos sp para as σ e mantém dois p puros para as duas π .

II — FALSA

A primeira parte é verdadeira: os quatro compostos realmente violam o octeto — **BF₃** ($6e^-$) e **BeH₂** ($4e^-$) por *deficiência*; **PCl₅** ($10e^-$) e **IF₇** ($14e^-$) por *expansão*.

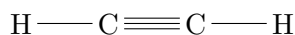
Mas **duas** das quatro hibridações estão erradas:

Composto	Domínios	Afirmado	Correto	
BF ₃	3	sp^3	sp^2	✗ trigonal plana
PCl ₅	5	sp^3d	sp^3d	✓
BeH ₂	2	sp	sp	✓
IF ₇	7	sp^3d^2	sp^3d^3	✗ bipirâmide pentagonal

Note que sp^3d^2 corresponde a 6 domínios (octaédrico) — não daria conta dos sete flúores do IF₇.

III — VERDADEIRA (com ressalva de digitação)

No acetileno, cada carbono tem 2 domínios (1 ligação ao H e 1 ao outro carbono) $\Rightarrow$ hibridação sp em ambos:



A ligação carbono-carbono é uma tripla: **uma** σ pelo recobrimento frontal de dois orbitais híbridos $sp-sp$, mais duas π pelo recobrimento lateral dos p puros remanescentes.

Erro no enunciado original

O caderno de prova imprime “*ligação sigma (dsp-sp)*”. A notação correta é $sp-sp$: não há participação de orbitais d no carbono, que é um elemento do segundo período e sequer dispõe de orbitais d acessíveis. Trata-se evidentemente de um erro tipográfico — o “ d ” é espúrio.

Essa leitura é a única que torna a questão respondível: se a afirmação III fosse tomada como falsa, apenas a IV seria verdadeira, e **nenhuma alternativa** oferece “somente IV”. Como I e II contêm erros inequívocos e planejados (CO₂ sp^2 ; BF₃ sp^3 e IF₇ sp^3d^2), a única resposta coerente com o desenho da questão é (a).

IV — VERDADEIRA

No estado líquido, as moléculas de água fazem ligações de hidrogênio de forma desordenada e transitória. Ao congelar, elas se organizam na estrutura **hexagonal** do gelo I_h , em que cada molécula faz *exatamente quatro* ligações de hidrogênio dispostas tetraedricamente.

Esse arranjo é **aberto**: deixa vazios hexagonais no interior da rede. O resultado é que o gelo é **menos denso** que a água líquida ($0,917$ contra $1,000 \text{ g cm}^{-3}$) — e o volume *aumenta* cerca de 9 % ao congelar, estourando a lata ou garrafa.

A anomalia que sustenta a vida

A água é uma das pouquíssimas substâncias cujo sólido flutua no próprio líquido. Fosse o contrário, lagos e oceanos congelariam de baixo para cima e a vida aquática em regiões frias seria inviável.

Conclusão: corretas III e IV.

Resposta

III e IV $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Questão 3

A dose diária recomendada (DDR) de vitamina C ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) para homens e mulheres, a partir dos 15 anos, é de 60 mg. Um seguidor de Linus Pauling ingeria diariamente 6,82 mols de vitamina C. Essa dose é quantas vezes maior que a recomendada?

- a) 200 b) 1.000 c) 2.000 d) 10.000 e) 20.000

Dados

$\text{C} = 12 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{H} = 1 \text{ g mol}^{-1}$; $\text{O} = 16 \text{ g mol}^{-1}$

Resolução comentada

Passo 1 — massa molar do ácido ascórbico.

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 6(12) + 8(1) + 6(16) = 72 + 8 + 96 = 176 \text{ g mol}^{-1}$$

Passo 2 — converter a dose ingerida em massa.

$$m = n \cdot M = 6,82 \text{ mol} \times 176 \text{ g mol}^{-1} = 1200,3 \text{ g}$$

Passo 3 — uniformizar as unidades. A DDR está em miligramas:

$$m = 1200,3 \text{ g} = 1,2003 \times 10^6 \text{ mg}$$

Passo 4 — razão entre as doses.

$$\frac{m_{\text{ingerida}}}{m_{\text{DDR}}} = \frac{1,2003 \times 10^6 \text{ mg}}{60 \text{ mg}} = 2,0005 \times 10^4 \approx 20\,000$$

$\approx 20\,000$ vezes $\Rightarrow$ Alternativa (e)

Um comentário sobre o realismo do enunciado

6,82 mol correspondem a 1,2 **quilograma** de vitamina C por dia — uma quantidade fisiologicamente impossível. Linus Pauling de fato defendia *megadoses*, mas da ordem de 1 a 18 *gramas* diárias. O enunciado exagera a grandeza para tornar a conta redonda; o procedimento de cálculo, porém, é exatamente o cobrado.

Resposta

Alternativa (e)

Questão 4

“Durante o exercício, a liberação de energia na forma de calor e a consequente elevação da temperatura corporal envolvem mecanismos fisiológicos potenciais para promover a perda de calor. No entanto, para que a perda de calor ocorra, o ‘excesso’ de calor deve primeiro ser transportado da região central do corpo para a periferia (pele), onde pode ser perdido para o ambiente.”

Considerando que a liberação de calor do corpo humano durante um exercício físico de uma hora ocorre de forma similar a uma reação exotérmica que produz -500 kJ de calor, julgue os itens abaixo:

- I. A reação direta tem entalpia de -500 kJ. Assim, se a variação da entropia for maior que zero a temperatura constante, tem-se uma reação espontânea.
- II. Se a reação direta possuir energia de ativação de valor igual a 350 kJ, obrigatoriamente a reação inversa terá energia de ativação de valor igual a -350 kJ.
- III. Ao aumentar a temperatura deste sistema termodinâmico, aumentará também o número de colisões e, consequentemente, a desordem do sistema. Pode-se afirmar, então, que a entropia será positiva e crescente.
- IV. De acordo com os princípios de Le Chatelier, a velocidade da reação é reduzida com o aumento da temperatura.
- V. A velocidade da reação decresce com o aumento da temperatura, pois aumenta a energia cinética média das moléculas e, consequentemente, a entropia da reação.

Estão corretas:

- a) I e IV b) II e IV c) III e IV d) II e V

Resolução comentada

Aviso de leitura. Antes de qualquer coisa, repare em um detalhe incomum: o enunciado apresenta **cinco** afirmativas mas oferece apenas **quatro** alternativas. Isso já sugere que algo se perdeu na revisão da prova — e, como se verá, a questão de fato não tem resposta. Ainda assim, cada item vale ser analisado, porque juntos cobrem quase toda a termodinâmica e a cinética do ensino médio.

I — Verdadeira

A energia livre de Gibbs decide a espontaneidade:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Com $\Delta H = -500 \text{ kJ} < 0$ e $\Delta S > 0$, o termo $-T\Delta S$ também é negativo (pois $T > 0$ sempre, em kelvin). Assim $\Delta G < 0$ **a qualquer temperatura** — este é o único dos quatro quadrantes de sinais em que a espontaneidade não depende de T :

ΔH	ΔS	ΔG	Espontaneidade
–	+	sempre –	espontânea a toda T (caso do item I)
–	–	depende	espontânea a T baixa
+	+	depende	espontânea a T alta
+	–	sempre +	nunca espontânea

II — Falsa

Energia de ativação é a *altura de uma barreira*: mede-se do reagente ao estado de transição. Uma altura **nunca é negativa**. A relação correta entre as duas barreiras e a entalpia é

$$\Delta H = E_{a,\text{direta}} - E_{a,\text{inversa}}$$

Substituindo:

$$E_{a,\text{inversa}} = E_{a,\text{direta}} - \Delta H = 350 - (-500) = \mathbf{850 \text{ kJ}}$$

Faz sentido: a reação direta é exotérmica, então os produtos estão num vale mais fundo, e voltar de lá custa muito mais caro do que ir.

III — Verdadeira

Aquecer um sistema aumenta sua entropia. Isso é rigoroso, não apenas intuitivo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} > 0$$

Como C_P e T são positivos, S cresce monotonicamente com a temperatura. E, pela terceira lei da termodinâmica, a entropia absoluta de qualquer substância acima de 0 K é positiva. A afirmativa é, portanto, correta em sua conclusão. A cadeia causal que ela apresenta (“mais colisões, logo mais desordem”) é frouxa — número de colisões é grandeza cinética, entropia é termodinâmica —, mas o que se afirma ao final procede.

IV — Falsa

Dois erros em uma frase só. Primeiro, o princípio de Le Chatelier trata do **deslocamento do equilíbrio**, e não de **velocidade**: aumentar a temperatura de uma reação exotérmica desloca o equilíbrio para os reagentes, mas isso é uma afirmação sobre *quanto* se forma, não sobre *quão rápido*. Segundo, a velocidade de uma reação **sempre aumenta** com a temperatura, conforme Arrhenius:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Como $E_a > 0$, elevar T aumenta o expoente e portanto k — para a reação direta e para a inversa, sem exceção.

V — Falsa

A afirmativa se contradiz internamente: reconhece que a energia cinética média aumenta e, mesmo assim, conclui que a velocidade *decrece*. Mais moléculas com energia acima de E_a significam **mais** colisões efetivas, logo maior velocidade. A menção à entropia é irrelevante — entropia não figura em nenhuma lei de velocidade.

O impasse

São verdadeiras **I** e **III**; são falsas **II**, **IV** e **V**. Confrontando com as alternativas oferecidas:

Alternativa	Afirma	Situação
(a)	I e IV	I certa, IV falsa
(b)	II e IV	ambas falsas
(c)	III e IV	III certa, IV falsa
(d)	II e V	ambas falsas

O par correto seria “I e III”, que **não é oferecido**. A afirmativa IV aparece em duas alternativas e é falsa nas duas; nenhuma combinação disponível reúne apenas verdadeiras.

Questão anulável

Esta questão **não possui alternativa correta** e deveria ter sido anulada. Duas evidências convergem para um erro de montagem da prova: a ausência da quinta alternativa (todas as demais questões da Parte I têm cinco) e a ausência do par “I e III”. É bastante provável que a alternativa (e) tenha se perdido na diagramação, e que ela fosse exatamente esse par. Para efeito de estudo, o que importa é o conteúdo: a Questão 4 é um bom inventário dos erros clássicos em termodinâmica e cinética — energia de ativação negativa (II), Le Chatelier aplicado a velocidade (IV) e velocidade diminuindo com a temperatura (V). Vale conhecer os três.

Resposta

Sem alternativa correta — questão anulável (I e III são as verdadeiras)

Questão 5

A produção do vinagre envolve dois tipos de alterações bioquímicas: uma fermentação alcoólica de um carboidrato e uma oxidação deste álcool até ácido acético.

Utilizando-se 100 mL de ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e adicionando-se a este volume uma certa massa de acetato de sódio, a solução tampão indicou um pH igual a 5. A massa, em gramas, de acetato de sódio adicionado à solução foi de aproximadamente:

Dados

$\text{p}K_a$ do ácido acético = 4,76; $\text{antilog } 0,24 = 1,74$.

a) 3,3 g

b) 1,3 g

c) 2,9 g

d) 1,9 g

e) 3,6 g

Resolução comentada

Ferramenta. Um tampão é uma mistura de um ácido fraco com sua base conjugada. Seu pH é dado pela equação de Henderson-Hasselbalch, que não é mais que a expressão de K_a reescrita em logaritmos:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \implies \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Aqui HA é o ácido acético e A^- é o íon acetato, fornecido pelo acetato de sódio (um sal solúvel, totalmente dissociado).

Passo 1 — a razão entre as espécies

Substituindo os valores do enunciado:

$$5,00 = 4,76 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,24$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{antilog } 0,24 = 1,74$$

Faz sentido qualitativamente: como o pH pedido (5) está *acima* do $\text{p}K_a$ (4,76), o meio é menos ácido do que o ponto de meia neutralização, e deve haver mais base conjugada do que ácido — de fato, 1,74 vezes mais.

Passo 2 — de razão de concentrações para razão de mols

Este é o passo em que muita gente se perde tentando calcular concentrações. Não é preciso: ácido e sal estão **na mesma solução**, portanto no **mesmo volume**. Ao dividir uma concentração pela outra, o volume cancela:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{n_{\text{A}^-}/V}{n_{\text{HA}}/V} = \frac{n_{\text{A}^-}}{n_{\text{HA}}}$$

A razão de concentrações é a razão de mols.

Passo 3 — os mols de ácido

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = M \cdot V = 0,200 \text{ mol L}^{-1} \times 0,100 \text{ L} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 4 — os mols de acetato

$$n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1,74 \times 2,00 \times 10^{-2} = 3,48 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Passo 5 — a massa de acetato de sódio

A massa molar do CH_3COONa é

$$M = 2(12) + 3(1) + 2(16) + 23 = 24 + 3 + 32 + 23 = 82 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = n \cdot M = 3,48 \times 10^{-2} \times 82 = 2,85 \text{ g}$$

$$m \approx 2,9 \text{ g} \Rightarrow \text{Alternativa (c)}$$

Por onde erram os distratores

Vale conferir de onde vêm as outras alternativas, porque cada uma corresponde a um deslize específico:

- **(b) 1,3 g** — sai de *inverter* a razão, usando $n_{A^-} = 0,0200/1,74 = 0,0115 \text{ mol}$. É o erro de trocar numerador por denominador em Henderson-Hasselbalch;
- **(d) 1,9 g** — corresponde a esquecer o sódio na massa molar e usar $M = 59$ ou próximo, ou a usar a razão sem multiplicar pelos mols de ácido;
- **(a) 3,3 g e (e) 3,6 g** — surgem de arredondar a razão para 2 (isto é, tratar $\Delta\text{pH} = 0,24$ como 0,30) ou de somar indevidamente a água de cristalização do acetato de sódio tri-hidratado, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cuja massa molar é 136.

O detalhe do tri-hidrato é real e importante em bancada: o reagente comercial mais comum é o tri-hidratado, e usá-lo sem corrigir a massa molar produziria um tampão com quase metade da concentração pretendida. O enunciado, porém, pede o sal anidro.

Resposta

$$\text{Alternativa (c)} \Rightarrow m \approx 2,9 \text{ g de } \text{CH}_3\text{COONa}$$

Questão 6

O incêndio na Boate Kiss resultou em mortes provocadas principalmente pela ingestão de gases tóxicos provenientes da queima do material que revestia o teto. Os laudos comprovaram a presença de **cianeto** nos corpos das vítimas. Qual a fórmula molecular do produto da reação de combustão da espuma de poliuretano (EPU)?

- a) HCN b) NaCN c) KCN d) CH_2CN e) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$

Resolução comentada

Por que o poliuretano gera cianeto. O poliuretano é um polímero cuja cadeia contém a ligação uretana, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ — ou seja, **nitrogênio incorporado à estrutura orgânica**. Na combustão incompleta (pirólise em ambiente pobre em oxigênio, como um recinto fechado), esse nitrogênio é liberado principalmente como **cianeto de hidrogênio**:



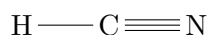
Eliminando as alternativas

(b) NaCN e (c) KCN — são **sais iônicos**, sólidos de alto ponto de fusão. Além de não serem voláteis (logo, não poderiam ser *inalados*), exigiriam sódio ou potássio na composição do polímero, que não existem ali. A pergunta pede ainda uma *fórmula molecular*, o que não se aplica a compostos iônicos.

(d) CH_2CN — espécie com número ímpar de elétrons (radical), não é uma molécula estável isolável.

(e) $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ — corresponde a um indol ou similar, um sólido/líquido de alta massa molar, não um gás tóxico de combustão.

(a) HCN — **correta**. Molécula covalente, gasosa à temperatura ambiente (ponto de ebulição $25,6^\circ\text{C}$), extremamente volátil e tóxica.



Por que mata. O íon cianeto liga-se ao Fe^{3+} do grupo heme da **citocromo c oxidase** (complexo IV da cadeia respiratória mitocondrial), bloqueando a redução final do O_2 a água. A célula deixa de produzir ATP por respiração aeróbia mesmo com oxigênio disponível no sangue — é a chamada *hipóxia histotóxica*. Some-se a isso o CO, que se liga à hemoglobina com afinidade ≈ 200 vezes maior que a do O_2 : a combinação $\text{HCN} + \text{CO}$ é o que torna a fumaça de incêndios em ambientes fechados tão letal.

Nota sobre a estrutura

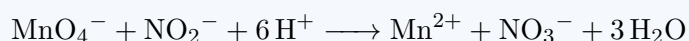
No HCN , o carbono é o átomo central, com hibridização *sp* e geometria **linear**: uma ligação σ com o H, uma tripla ($1\sigma + 2\pi$) com o N, e um par isolado sobre o nitrogênio.

Resposta

Alternativa (a) — HCN

Questão 7

Tem-se a seguinte equação de óxido-redução, representada apenas pelas espécies iônicas que participam ativamente da transferência de elétrons:



Faça o balanceamento correto dessa equação e calcule a soma total dos coeficientes mínimos e inteiros das espécies químicas envolvidas.

a) 23

b) 20

c) 26

d) 47

e) 34

Resolução comentada

Passo 1 — determinar os números de oxidação.

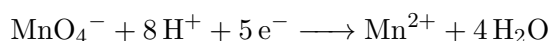
Espécie	Elemento	Nox inicial	Nox final	Processo
$\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	Mn	+7	+2	ganha $5e^-$ (redução)
$\text{NO}_2^- \longrightarrow \text{NO}_3^-$	N	+3	+5	perde $2e^-$ (oxidação)

Conferindo o Mn no permanganato: $x + 4(-2) = -1 \Rightarrow x = +7$. E o N no nitrito:

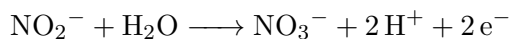
$y + 2(-2) = -1 \Rightarrow y = +3$; no nitrato: $z + 3(-2) = -1 \Rightarrow z = +5$.

Passo 2 — escrever as semirreações em meio ácido.

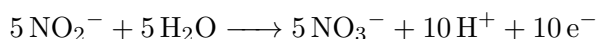
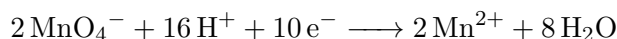
Redução (balancear O com H_2O , H com H^+ , carga com e^-):



Oxidação:



Passo 3 — igualar os elétrons. O mínimo múltiplo comum entre 5 e 2 é 10. Multiplicamos a redução por 2 e a oxidação por 5:



Passo 4 — somar e simplificar. Somando, os $10e^-$ se cancelam. Restam 16H^+ à esquerda contra 10H^+ à direita ($\Rightarrow 6\text{H}^+$ à esquerda) e $5\text{H}_2\text{O}$ à esquerda contra $8\text{H}_2\text{O}$ à direita ($\Rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$ à direita):



Conferência completa:

	Reagentes	Produtos	
Mn	2	2	✓
N	5	5	✓
O	$2(4) + 5(2) = 18$	$5(3) + 3 = 18$	✓
H	6	$3(2) = 6$	✓
carga	$2(-1) + 5(-1) + 6(+1) = -1$	$2(+2) + 5(-1) = -1$	✓

Passo 5 — somar os coeficientes.

$$2 + 5 + 6 + 2 + 5 + 3 = 23$$

$$\text{Soma} = 23 \Rightarrow \text{Alternativa (a)}$$

Observação sobre o enunciado

A equação impressa já traz 6H^+ e $3\text{H}_2\text{O}$ — coeficientes *corretos* do resultado final. Faltavam apenas os coeficientes das quatro espécies redox, que o balanceamento fornece: 2, 5, 2 e 5.

Resposta

$$\text{Alternativa (a)} \text{ — } 23$$

Questão 8

A reação de saponificação não podia ter outro nome, uma vez que ficou muito conhecida em razão de sua enorme utilização na indústria, na produção de sabonetes, sabões e detergentes. Para que essa reação aconteça, é preciso haver um éster misturado com uma base forte na presença de água e aquecimento. O produto final é um sal orgânico e álcool. Observe a equação abaixo, tal como impressa no exame:



Sobre a reação ilustrada e as espécies químicas presentes, julgue os itens a seguir:

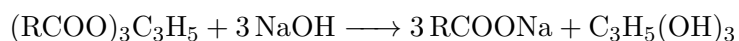
- I. Os ésteres presentes nos óleos são geralmente mais estáveis que os hidrocarbonetos devido à maior afinidade do carbono com o oxigênio, o que os fazem ter um ponto de ebulição relativamente elevado em comparação com os hidrocarbonetos.
- II. Os ácidos graxos são componentes orgânicos, pois possuem carbono e hidrogênio em sua formação, enquanto o hidróxido de sódio é um composto inorgânico.
- III. Na molécula de ácido graxo há uma ligação dupla do carbono com oxigênio; nesse caso o carbono não tem hibridização sp^2 , pois esse mesmo carbono está fazendo apenas ligação simples com o radical orgânico.
- IV. A reação ilustrada também pode ser considerada uma reação de neutralização, pois um ácido e uma base estão reagindo, formando um sal, no caso o sabão.
- V. O hidróxido de sódio é uma base forte; isso se deve ao fato da força de ligação ser relativamente alta entre a hidroxila e o sódio, sendo assim tem maior capacidade de ionizar.

Com base nas afirmativas, marque abaixo quais estão certas:

- | | | |
|------------|---------------|-----------------|
| a) II e IV | c) I e II | e) II, III e IV |
| b) IV e V | d) I, II e IV | |

Resolução comentada

Uma advertência necessária. A figura reproduzida no exame contém rótulos trocados, e é preciso enxergar isso antes de julgar as afirmativas. A estrutura desenhada, $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$, é um **éster** — mas vem rotulada como “ácido graxo”. E o produto $\text{R}-\text{OH}$, um álcool monoidroxilado, vem rotulado como “glicerol”, que na verdade é um *tri*-álcool, $\text{HOCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$. A saponificação real de uma gordura é:

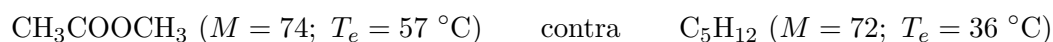


Como o gabarito precisa ser lido no quadro que a banca montou, a análise a seguir julga cada item conforme a figura apresentada, e as ressalvas técnicas ficam registradas.

I — Verdadeira

O ponto de ebulição de um éster é de fato maior que o de um hidrocarboneto de massa molar comparável. A razão está nas forças intermoleculares: o hidrocarboneto conta apenas com dispersão de London, enquanto o éster tem uma carbonila fortemente polar e portanto soma

interações **dipolo-dipolo**. Comparando pares de massa molar quase idêntica:



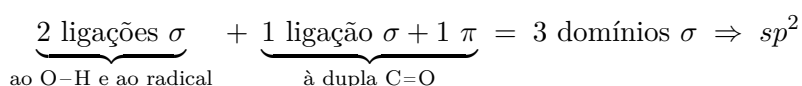
A justificativa oferecida (“maior afinidade do carbono com o oxigênio”) é uma maneira imprecisa de dizer que a diferença de eletronegatividade C–O gera o dipolo — mas aponta para o mecanismo certo.

II — Verdadeira

É a mais direta das cinco. Ácidos graxos são cadeias carbônicas longas terminadas em –COOH: compostos orgânicos por definição. O NaOH é um hidróxido iônico, sem carbono — inorgânico. Nada a objetar.

III — Falsa

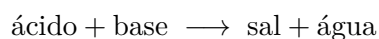
Este é o item que testa hibridação, e a afirmativa erra de ponta a ponta. O carbono da carbonila faz:



Um carbono que participa de uma ligação dupla é **sempre** sp^2 — é justamente o orbital p não hibridizado que forma a ligação π . O argumento do enunciado (“faz apenas ligação simples com o radical orgânico”) é irrelevante: o que conta é o número total de domínios ao redor do átomo, e não a natureza de uma ligação específica. A geometria em torno desse carbono é trigonal plana, com ângulos de $\approx 120^\circ$.

IV — Verdadeira, na leitura da figura

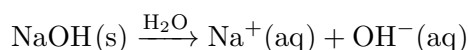
A figura rotula explicitamente o reagente orgânico como “ácido graxo” e o produto como “sabão”. Nessa leitura, o que está desenhado é



que é uma neutralização. E, de fato, sabão *pode* ser feito assim: neutralizar um ácido graxo livre com NaOH produz o carboxilato de sódio diretamente.

V — Falsa

A afirmativa se autocontradiz. Uma ligação **forte** entre a hidroxila e o sódio significaria, precisamente, *dificuldade* de dissociar. O NaOH é base forte pelo motivo oposto: a ligação Na–O é **iônica** e o retículo se desfaz por completo em água, liberando OH^- livre:



Há ainda um deslize de vocabulário: o NaOH *dissocia-se* (já era iônico no sólido); “ionizar” descreve o que faz um composto molecular como o HCl, que só forma íons ao reagir com a água.

Conclusão

São verdadeiras **I**, **II** e **IV** — alternativa **(d)**. É a única alternativa que contém as três, e todas as demais incluem III ou V, que são falsas.

O que a figura do exame erra

Registrando as imprecisões da ilustração original, para que não sejam aprendidas junto com o conteúdo:

- a estrutura $R-CO-O-R$ é um **éster**, não um ácido graxo; o ácido graxo seria $R-CO-O-H$;
- o subproduto rotulado “glicerol” aparece como $R-OH$, um álcool simples. O glicerol só surge quando o reagente é um **triacilglicerol**, e a proporção passa a ser 1:3 com a base;
- a reação é escrita com seta de **equilíbrio** ($\rightleftharpoons$). A saponificação é praticamente **irreversível**: o carboxilato formado é desprotonado e estabilizado por ressonância, e não sofre ataque de volta pelo álcool. É exatamente por isso que se usa base, e não ácido, para fabricar sabão.

Nenhum desses defeitos altera a alternativa correta, mas todos alteram o que se deve levar da questão.

Resposta

I, II e IV $\Rightarrow$ Alternativa (d)

Questão 9

No olho humano, especificamente na retina, o *cis*-retinal se transforma no *trans*-11-retinal pela ação da luz, e assim produz impulso elétrico para formar a imagem. Por isso o ser humano precisa de luz para enxergar.

Considere as seguintes afirmações em relação à isomeria e estabilidade de compostos orgânicos:

- Os isômeros etanol e éter dimetílico são isômeros constitucionais entre eles.
- O ciclobutano e o metilciclopropano são isômeros de núcleo.
- O alcano de fórmula molecular C_6H_{14} apresenta seis possíveis isômeros.
- Existem quatro alcenos isoméricos de fórmula molecular C_4H_8 .
- Dos dois trimetilciclo-hexanos estereoisoméricos, o mais estável é o *trans*-1,3,5-trimetilciclo-hexano.

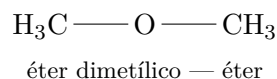
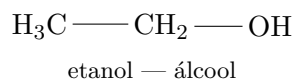
Das afirmações acima, estão **CORRETAS** apenas:

- | | |
|--------------------|---------------|
| a) I, II e IV | d) II, IV e V |
| b) I, II, III e IV | e) I, II e V |
| c) I, II, IV e V | |

Resolução comentada

I — Verdadeira

Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e éter dimetílico (CH_3OCH_3) têm a mesma fórmula molecular, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, mas conectividades diferentes. **Isomeria constitucional** (ou plana) é justamente o nome que se dá a isômeros que diferem na *ordem das ligações*, por oposição aos estereoisômeros, que diferem apenas no arranjo espacial. Este caso particular é o que a nomenclatura brasileira chama de *isomeria de função* — uma subclasse da constitucional. A afirmativa, portanto, está correta na classificação mais geral.



II — Verdadeira

Ambos são C_4H_8 cíclicos e diferem no **tamanho do anel**: quatro carbonos em ciclo, contra um ciclo de três com uma metila pendurada. A nomenclatura tradicional brasileira classifica como *isomeria de núcleo* (ou de cadeia) exatamente os casos em que os isômeros diferem na natureza ou no tamanho do ciclo.

III — Falsa

Este é o item que decide a questão, e basta enumerar. Os alcanos de fórmula C_6H_{14} são **cinco**, não seis:

	Isômero	Esqueleto
1	<i>n</i> -hexano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
2	2-metilpentano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
3	3-metilpentano	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$
4	2,2-dimetilbutano	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
5	2,3-dimetilbutano	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Não há um sexto: tentar “4-metilpentano” ou “2-etilbutano” apenas renomeia estruturas já listadas — o primeiro é o 2-metilpentano numerado pela outra ponta, e o segundo é o 3-metilpentano com a cadeia principal mal escolhida. Como nenhum desses alcanos é quiral, também não há estereoisômeros a somar.

Esta afirmativa sozinha elimina a alternativa (b).

IV — Verdadeira

Contando os *alcenos* de fórmula C_4H_8 — isto é, os isômeros acíclicos com uma dupla ligação:

	Alceno	Estrutura
1	but-1-eno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
2	<i>cis</i> -but-2-eno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (metilas do mesmo lado)
3	<i>trans</i> -but-2-eno	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (metilas em lados opostos)
4	2-metilpropeno	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

São **quatro** — e note que só se chega a esse número contando *cis* e *trans* do but-2-eno como compostos distintos, o que é correto: são estereoisômeros isoláveis, com pontos de ebulição e momentos dipolares diferentes. Contando apenas isômeros constitucionais, seriam três.

Repare também que o ciclobutano e o metilciclopropano da afirmativa II também são C_4H_8 — mas **não são alcenos**, e por isso ficam de fora desta contagem.

V — Falsa

Aqui entra a análise conformacional do anel de seis membros. Na conformação em **cadeira**, cada substituinte ocupa posição *axial* (perpendicular ao plano médio, sujeita a interações

1,3-diaxiais desfavoráveis) ou *equatorial* (quase no plano, confortável). O arranjo mais estável é o que coloca o maior número de grupos volumosos em equatorial.

Em um anel de seis, posições **1, 3 e 5** são alternadas: elas apontam todas para o mesmo lado do anel se — e somente se — os três substituintes forem *cis* entre si.

- no ***cis*-1,3,5-trimetilciclo-hexano**, as três metilas podem ficar **todas equatoriais** simultaneamente — nenhuma interação 1,3-diaxial;
- no ***trans***, uma das metilas é obrigada a ficar **axial** em qualquer das duas cadeiras, pagando duas interações 1,3-diaxiais ($\approx 7,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a mais).

Portanto o ***cis*** é o mais estável, e a afirmativa inverte a conclusão. Isso elimina (c), (d) e (e).

Por que este caso contraria a intuição

A intuição de muitos estudantes é “*trans* é sempre mais estável”, regra aprendida com os alcenos e com o 1,2-dimetilciclo-hexano. Mas ela não é geral: para substituintes em posições **1,3**, a relação se inverte, porque em 1,3 os dois grupos *cis* apontam para o mesmo lado e ambos podem ser equatoriais. A regra confiável não é “*cis* ou *trans*”: é **contar quantos grupos conseguem ficar equatoriais**.

Conclusão

São verdadeiras **I, II e IV** — alternativa **(a)**.

Resposta

I, II e IV $\Rightarrow$ Alternativa (a)

Questão 10

Bombas de sódio e potássio. A diferença da concentração intracelular e extracelular de substâncias e íons através da membrana plasmática pode ser mantida por transporte passivo (sem gasto de energia) ou por transporte ativo (com gasto de energia).

Na bomba de sódio e potássio, a concentração do sódio é maior no meio extracelular, enquanto a de potássio é maior no meio intracelular. A manutenção dessas concentrações é realizada por proteínas transportadoras que capturam íons sódio (Na^+) no citoplasma e os bombeiam para fora da célula; no meio extracelular, capturam os íons potássio (K^+) e os bombeiam para o meio interno. Se não houvesse um transporte eficiente, a concentração destes íons iria se igualar.

De acordo com o texto acima e seus conhecimentos sobre tabela periódica e os tipos de transporte, assinale a resposta correta:

- a) A energia de ionização dos metais alcalinos e alcalinos terrosos é comparativamente alta quando se analisam os outros componentes da tabela periódica. Desta forma, pode-se afirmar que a energia de ionização é diretamente proporcional à eletronegatividade.
- b) O potássio é um metal alcalino bivalente, ou seja, se ligará a não-metais que realizem duas

ligações, além de ser o menos eletropositivo de todos os elementos presentes na tabela periódica.

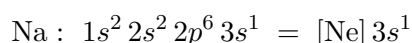
- c) O caráter metálico do sódio garante a facilidade em se retirar um elétron deste metal, que após a perda ficará com configuração eletrônica similar à do neônio.
- d) Os íons de sódio encontrados na bomba de sódio e potássio possuem raios maiores que o sódio metálico, atuando no processo celular por meio do transporte ativo.
- e) Quanto maior a eletronegatividade, menor será a tendência do elemento em capturar elétrons.

Resolução comentada

O que a questão realmente cobra. O texto sobre a bomba de sódio e potássio é apenas contexto: as cinco alternativas testam **periodicidade** — energia de ionização, eletronegatividade, raio iônico e valência. Vale resolver na ordem em que as propriedades aparecem.

(c) — Correta

O sódio tem $Z = 11$ e configuração



O único elétron $3s$ está afastado do núcleo e blindado pelo cerne de dez elétrons — é o elétron mais fácil de remover em toda a terceira linha, com $E_i = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ao perdê-lo:



O cátion fica **isoeletrônico com o neônio** — octeto completo. É essa estabilidade que explica por que o sódio forma exclusivamente Na^+ e nunca Na^{2+} (a segunda energia de ionização salta para 4562 kJ mol^{-1} , quase dez vezes maior, porque agora se ataca o cerne de gás nobre).

(a) — Falsa

A afirmativa inverte a tendência periódica logo na primeira frase. Metais alcalinos e alcalino-terrosos têm energia de ionização **baixa** — são, aliás, os elementos de *menor* E_i de cada período. É exatamente por isso que são tão reativos e aparecem na natureza sempre como cátions.

Curiosamente, a *segunda* frase é correta: energia de ionização e eletronegatividade de fato caminham juntas, pois ambas medem a atração do núcleo pelos elétrons de valência. Mas a alternativa como um todo é falsa, porque a premissa da qual ela “conclui” está invertida.

(b) — Falsa

Dois erros independentes:

- o potássio é **monovalente**, não bivalente. Pertence ao grupo 1, tem um único elétron de valência ($[\text{Ar}] 4s^1$) e forma K^+ ;
- ele é um dos elementos **mais** eletropositivos da tabela, não o menos. O menos eletropositivo (isto é, o mais eletronegativo) é o **flúor**.

(d) — Falsa

Um cátion é **sempre menor** que o átomo neutro que o originou, por dois motivos que se somam: perde-se toda a camada de valência ($3s$, no caso do sódio), e os elétrons restantes

sentem a mesma carga nuclear repartida entre menos partículas, sendo puxados para mais perto. Os números são eloquentes:

$$r(\text{Na}) = 186 \text{ pm} \quad \longrightarrow \quad r(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$$

O raio cai quase à metade. (A segunda metade da alternativa — que a bomba opera por transporte ativo — está correta, mas não salva o erro do raio.)

(e) — Falsa

Definição invertida. Eletronegatividade é a medida da tendência de um átomo em atrair elétrons de uma ligação. Quanto **maior** a eletronegatividade, **maior** a tendência de capturar elétrons — o flúor, o mais eletronegativo de todos ($\chi = 4,0$), é o exemplo extremo.

Por que a bomba precisa gastar ATP

Vale conectar a química ao contexto biológico do enunciado. Os gradientes mantidos pela bomba são acentuados: cerca de 145 mmol L^{-1} de Na^+ fora contra 12 dentro, e 150 de K^+ dentro contra 4 fora. Ambos os íons estão sendo empurrados *contra* seus próprios gradientes de concentração, o que significa $\Delta G > 0$:

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_{\text{final}}}{C_{\text{inicial}}} + zF\Delta\psi$$

Um processo com $\Delta G > 0$ não ocorre sozinho — daí a necessidade de acoplá-lo à hidrólise do ATP, e daí o nome “transporte **ativo**”. A cada ciclo a bomba expulsa 3 Na^+ e importa 2 K^+ , o que deixa o interior da célula eletricamente negativo e estabelece o potencial de repouso da membrana. Estima-se que essa única proteína consuma perto de um quarto de toda a energia gasta em repouso pelo corpo humano.

Resposta

Alternativa (c) $\Rightarrow \text{Na}^+$ é isoeletrônico com o Ne

Parte II

Questões Analítico-Expositivas

Questão 11 — Viabilidade termodinâmica da calcinação (IME 1996)

Uma fábrica que produz cal necessita reduzir o custo de produção. Estuda-se a viabilidade de reduzir a temperatura do forno de calcinação de carbonato de cálcio dos atuais 1500 K para 800 K. Considerando apenas o aspecto termodinâmico: o departamento técnico pode aceitar a nova temperatura? Em caso afirmativo, pode fornecer outra temperatura que proporcione maior economia? Em caso negativo, qual é a temperatura mais econômica para operar o forno?

Dados

Substância	S (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
CaCO ₃ (s)	92,9	-1206,9
CaO(s)	39,8	-635,1
CO ₂ (g)	213,6	-393,5

Desconsidere a variação das propriedades com a temperatura.

Resolução comentada**Questão recorrente**

Esta é literalmente a mesma questão que apareceu como Questão 13 da OBQ 2012 (Modalidade A), com os mesmos dados — ambas adaptadas do vestibular do IME de 1996. A resolução abaixo é, portanto, idêntica.

A reação de calcinação:**Passo 1 — variação de entalpia**

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\ominus &= [(-635,1) + (-393,5)] - (-1206,9) \\ &= -1028,6 + 1206,9 = +178,3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Fortemente **endotérmica** — é preciso energia para desmontar a rede iônica do carbonato. Daí o alto consumo de combustível do forno.

Passo 2 — variação de entropia

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\ominus &= (39,8 + 213,6) - 92,9 \\ &= 253,4 - 92,9 = +160,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

Positiva, como se espera: um sólido gera outro sólido **mais um gás**.

O padrão de sinais

$\Delta H > 0$ com $\Delta S > 0$ é o caso em que os dois termos *competem*: não espontâneo a baixa temperatura, espontâneo acima de uma temperatura de inversão. É por isso que se *aquece* para calcinar.

Resposta 1 — a temperatura de 800 K pode ser aceita?

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{800}^\ominus &= \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus \\ &= 178,3 - (800)(0,1605) \\ &= 178,3 - 128,4 = +49,9 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Positivo $\Rightarrow$ processo **não espontâneo**.

NÃO. A 800 K, $\Delta_r G^\ominus = +49,9 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$

Interpretação prática. A constante de equilíbrio nessa temperatura seria

$$K = e^{-\Delta G/RT} = e^{-49900/(8,314 \times 800)} = 5,5 \times 10^{-4}$$

Como $K_p = p_{\text{CO}_2}$ (os demais participantes são sólidos puros), a pressão de CO_2 no equilíbrio ficaria em torno de $5,5 \times 10^{-4}$ bar — muito abaixo da atmosférica. O gás não conseguiria escapar e a decomposição **cessaria**.

Resposta 2 — caso afirmativo

Não se aplica, já que a resposta anterior foi negativa.

Resposta 3 — a temperatura mais econômica

O limite é dado por $\Delta_r G^\ominus = 0$:

$$T_{\text{inversão}} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{\Delta_r S^\ominus} = \frac{178,3 \text{ kJ mol}^{-1}}{0,1605 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$T = 1110,9 \text{ K} \approx 1111 \text{ K} \quad (838 \text{ }^\circ\text{C})$$

Recomendação ao departamento técnico. Abaixo de 1111 K a reação não ocorre em extensão útil. A operação mais econômica é a **menor temperatura acima** desse valor — na prática, 1150–1200 K, com margem para garantir $p_{\text{CO}_2} \geq 1$ atm e velocidade de reação industrialmente viável. Ainda assim, sair de 1500 K para ≈ 1150 K representa economia expressiva.

Termodinâmica não é cinética

$T = 1110,9 \text{ K}$ é o limite *termodinâmico*. Operar exatamente nele daria $\Delta G = 0$ — equilíbrio, com velocidade líquida nula e produção zero. É por isso que fornos reais trabalham confortavelmente acima, o que explica os 1500 K originais.

Questão 12 — Análise elementar e método de Victor Meyer

A análise elementar quantitativa de um composto orgânico **X** forneceu o seguinte resultado: 0,2035 g de **X**, por combustão, forneceu 0,4840 g de CO_2 e 0,2475 g de H_2O .

Na determinação da densidade de vapor, de acordo com o processo de **Victor Meyer**, 0,14 g deste composto deslocam $44,5 \text{ cm}^3$ de ar atmosférico, medidos a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e 798 mm Hg de pressão. A pressão de vapor d'água a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ é 19 mm Hg.

Calcular a fórmula molecular de **X** e escrever a sua fórmula estrutural, bem como a de seus isômeros, indicando qual deles apresenta estereoisomeria óptica.

Resolução comentada

Plano de ataque. A questão exige duas medidas independentes, e é importante entender por que *ambas* são necessárias: a combustão fornece apenas a fórmula **mínima** (as proporções entre os átomos), enquanto o método de Victor Meyer fornece a **massa molar**. Só o cruzamento das duas dá a fórmula molecular.

Parte 1 — a fórmula mínima, pela combustão

Todo o carbono da amostra sai como CO_2 e todo o hidrogênio como H_2O :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,4840}{44,01} = 1,0997 \times 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{C}} = 1,0997 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,2475}{18,02} = 1,3735 \times 10^{-2} \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{H}} = 2 \times 1,3735 \times 10^{-2} = 2,7470 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

O oxigênio **não** pode ser medido diretamente — o O_2 da combustão mascararia o resultado. Obtém-se por diferença de massa:

$$m_{\text{C}} = 1,0997 \times 10^{-2} \times 12,01 = 0,13207 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}} = 2,7470 \times 10^{-2} \times 1,008 = 0,02769 \text{ g}$$

$$m_{\text{O}} = 0,2035 - 0,13207 - 0,02769 = 0,04374 \text{ g}$$

$$n_{\text{O}} = \frac{0,04374}{16,00} = 2,734 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Dividindo os três pelo menor:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{1,0997 \times 10^{-2}}{2,734 \times 10^{-3}} : \frac{2,7470 \times 10^{-2}}{2,734 \times 10^{-3}} : 1 = 4,02 : 10,05 : 1 \approx \mathbf{4 : 10 : 1}$$

$$\text{fórmula mínima} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \quad M_{\text{mínima}} = 4(12,01) + 10(1,008) + 16,00 = 74,12 \text{ g mol}^{-1}$$

Parte 2 — a massa molar, pelo método de Victor Meyer

No aparelho de Victor Meyer, a amostra é vaporizada em um tubo aquecido e o vapor formado **desloca** um volume igual de ar, que é recolhido em uma bureta **sobre água**. O detalhe crucial está aí: o gás recolhido é uma *mistura* de ar com vapor d'água saturado. A pressão do ar sozinho, pela lei de Dalton, é:

$$P_{\text{ar}} = P_{\text{total}} - P_{\text{H}_2\text{O}} = 798 - 19 = 779 \text{ mm Hg} = \frac{779}{760} = 1,025 \text{ atm}$$

Ignorar essa correção é o erro mais comum na questão.

Como o volume de ar deslocado equivale, mol a mol, ao vapor da amostra:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,025 \times 0,0445}{0,08206 \times (21 + 273,15)} = \frac{4,561 \times 10^{-2}}{24,14} = 1,889 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} = \frac{0,14}{1,889 \times 10^{-3}} = \mathbf{74,1 \text{ g mol}^{-1}}$$

Parte 3 — a fórmula molecular

$$\frac{M_{\text{experimental}}}{M_{\text{mínima}}} = \frac{74,1}{74,12} = 1,00$$

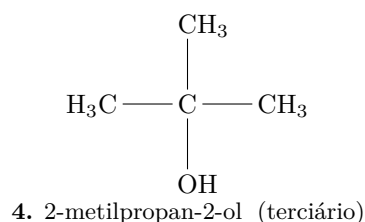
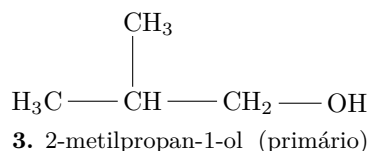
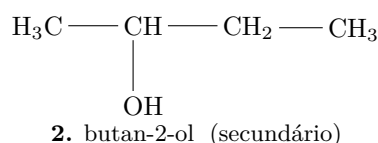
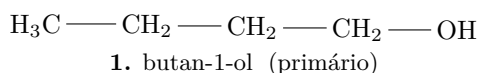
fórmula molecular de **X** = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

A fórmula molecular coincide com a mínima. Coerente: com IDH = $\frac{2(4)+2-10}{2} = 0$, a molécula é totalmente saturada e acíclica — só pode ser um **álcool** ou um **éter**.

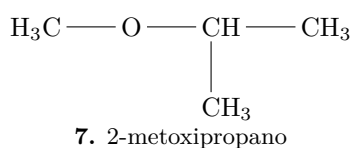
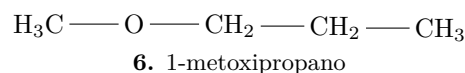
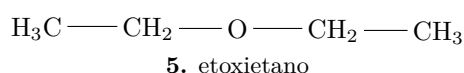
Parte 4 — os isômeros

Há **sete** isômeros constitucionais de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: quatro álcoois e três éteres.

Álcoois (função $-\text{OH}$):



Éteres (função C–O–C):



Parte 5 — qual apresenta estereoisomeria óptica

É preciso um carbono ligado a quatro grupos diferentes. Percorrendo os sete:

Isômero	Quiral?	Por quê
butan-1-ol	não	o C ₁ carrega dois hidrogênios
butan-2-ol	sim	o C ₂ liga-se a –OH, –H, –CH ₃ e –CH ₂ CH ₃
2-metilpropan-1-ol	não	o C ₂ tem duas metilas iguais
2-metilpropan-2-ol	não	o C ₂ tem três metilas iguais
etoxietano	não	molécula simétrica
1-metoxipropano	não	todos os carbonos com dois ou três H
2-metoxipropano	não	o C central tem duas metilas iguais

Apenas o **butan-2-ol** apresenta estereoisomeria óptica

Ele existe como par de enantiômeros, (*R*)- e (*S*)-butan-2-ol, elevando para **oito** o número total de compostos distintos de fórmula C₄H₁₀O.



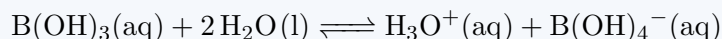
Por que o método de Victor Meyer ainda vale ser conhecido

Desenvolvido em 1878, o aparelho de Victor Meyer resolveu um problema prático que a lei de Avogadro deixara em aberto: medir a massa molar de substâncias que só existem como líquido à temperatura ambiente. A engenhosidade está em não medir o vapor da amostra diretamente — mede-se o *ar que ele expulsa*, já frio e à temperatura ambiente, o que dispensa conhecer a temperatura do forno.

E é justamente esse arranjo que introduz a correção de pressão parcial: como o ar é recolhido sobre água, ele chega saturado de vapor d'água. Esquecer os 19 mm Hg leva a $M = 72,3 \text{ g mol}^{-1}$ — perto o bastante para não parecer errado, longe o bastante para não fechar com C₄H₁₀O.

Questão 13 — Ácido bórico e compostos de boro

- a) O ácido bórico reage com a água gerando o ânion tetrahidroxiborato:



Desenhe a estrutura de Lewis para todas as espécies apresentadas, incluindo a geometria e a hibridização do átomo central em cada uma delas.

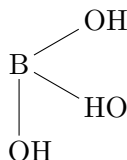
- b) Aquecido acima de 170 °C, o B(OH)_3 desidrata gerando o **ácido metabórico**. Continuando até cerca de 300 °C, há nova desidratação e formação do **ácido pirobórico**. Com aquecimento adicional, este se transforma em **trióxido de boro**. Escreva as três reações e apresente a fórmula estrutural das espécies em negrito.
- c) A **borazina**, $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$, é chamada de “benzeno inorgânico” por ser isoeletrônica e isoestrutural ao benzeno. É possível observar em sua estrutura a presença de um ácido de Lewis e de uma base de Lewis. Identifique-os.

Resolução comentada

a) Estruturas de Lewis, geometrias e hibridizações

1) Ácido bórico, B(OH)_3

O boro tem 3 elétrons de valência e forma 3 ligações σ com as hidroxilas. **Não sobra par isolado** — e, o que é crucial, o boro fica com apenas 6 elétrons ao seu redor (*octeto incompleto*).

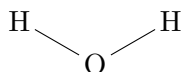


3 domínios $\Rightarrow \text{sp}^2$, geometria **trigonal plana**, $\angle = 120^\circ$

Sobra ao boro um orbital p **vazio**, perpendicular ao plano da molécula. É ele que confere o caráter de **ácido de Lewis**.

2) Água, H_2O

Oxigênio com 6 elétrons de valência: 2 ligações σ e 2 **pares isolados**.

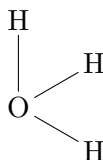


4 domínios $\Rightarrow \text{sp}^3$, geometria **angular**, $\angle \approx 104,5^\circ$

Os dois pares isolados repelem mais que os ligantes, comprimindo o ângulo abaixo dos 109,5° tetraédricos.

3) Íon hidrônio, H_3O^+

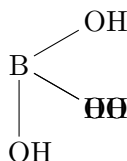
Ao receber um próton, o oxigênio usa um de seus pares isolados para formar uma ligação *dativa*. Restam 3 ligações σ e 1 **par isolado**; a carga formal do oxigênio é +1.



4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria **piramidal trigonal**, $\angle \approx 107^\circ$

4) Íon tetrahidroxiborato, $B(OH)_4^-$

O boro aceitou um par de elétrons de uma hidroxila em seu orbital p vazio. Agora tem 4 ligações σ , nenhum par isolado, **octeto completo** e carga formal -1 .



4 domínios $\Rightarrow sp^3$, geometria **tetraédrica**, $\angle \approx 109,5^\circ$

A essência da reação

O ácido bórico **não** doa próton de suas hidroxilas — é um ácido de **Lewis**, não de Brønsted. Uma água ataca o orbital p vazio do boro (rehibridização $sp^2 \rightarrow sp^3$, trigonal plano $\rightarrow$ tetraédrico) e o próton excedente é entregue a uma *segunda* molécula de água. Daí as **duas** águas na equação:

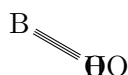
$$K_a = 5,8 \times 10^{-10} \quad (pK_a = 9,24)$$

b) As três desidratações sucessivas

Reação 1 — ácido bórico $\rightarrow$ ácido metabórico ($> 170^\circ C$):



Fórmula estrutural do **ácido metabórico**, HBO_2 :

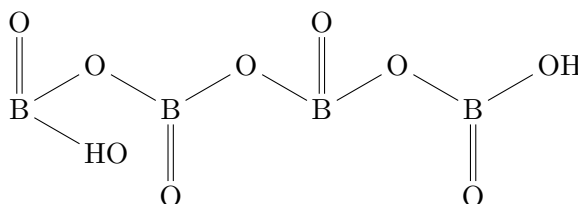


O boro passa a sp^2 com uma ligação dupla $B=O$. (No sólido, o HBO_2 existe de fato como trímero cíclico, $(HBO_2)_3$, com anel de seis membros B_3O_3 .)

Reação 2 — ácido metabórico $\rightarrow$ ácido pirobórico ($\approx 300^\circ C$):



O **ácido pirobórico** (ou tetrabórico), $H_2B_4O_7$, tem estrutura condensada em que quatro átomos de boro são unidos por pontes de oxigênio $B-O-B$, restando apenas duas hidroxilas terminais:

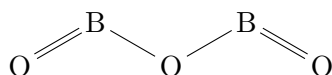


(representação linear simplificada; a estrutura real do ânion $B_4O_7^{2-}$ combina boros sp^2 e sp^3 em arranjo bicíclico)

Reação 3 — ácido pirobórico → trióxido de boro (aquecimento adicional):



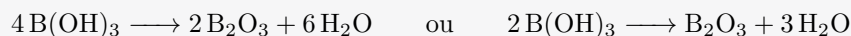
O **trióxido de boro**, B_2O_3 , é o anidrido do ácido bórico. A unidade mínima pode ser representada como:



(no sólido, é uma rede tridimensional de unidades BO_3 trigonais compartilhando vértices — é justamente essa rede desordenada que faz o B_2O_3 formar vidro com tanta facilidade, base do vidro borossilicato)

Balanço global

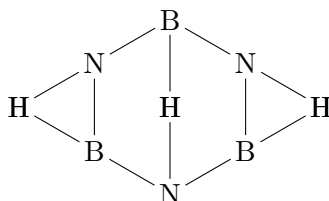
Somando as três etapas (a primeira multiplicada por 4):



Cada mol de ácido bórico perde, ao todo, uma molécula e meia de água.

c) Ácido e base de Lewis na borazina

A borazina, $B_3N_3H_6$, tem anel hexagonal com boros e nitrogênios **alternados**, cada um portando um hidrogênio:



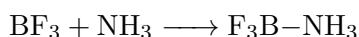
Definições de Lewis: ácido é o *receptor* de par eletrônico; base é o *doador*.

Ácido de Lewis $\Rightarrow$ os átomos de **BORO**

Base de Lewis $\Rightarrow$ os átomos de **NITROGÊNIO**

Justificativa.

O boro é o ácido. Com 3 elétrons de valência e três ligações σ no anel (duas a nitrogênios, uma ao hidrogênio), o boro fica com apenas 6 elétrons e um **orbital p vazio** perpendicular ao anel. É o receptor. O exemplo canônico é o BF_3 :



O nitrogênio é a base. Com 5 elétrons de valência e três ligações σ , o nitrogênio retém um **par isolado** — o mesmo par que faz da amônia uma base clássica. Ele ocupa um orbital p perpendicular ao anel.

Como isso gera o “benzeno inorgânico”. Cada nitrogênio doa seu par isolado para o orbital p vazio do boro vizinho. O resultado é um sistema π deslocalizado com 6 **elétrons**

sobre o anel de seis membros planar — exatamente a contagem de Hückel ($4n + 2$ com $n = 1$) do benzeno. Daí a isoeletronicidade: o par B–N é isoeletrônico ao par C–C.

Onde a analogia falha

Ao contrário do benzeno, a borazina é **polar**: como o nitrogênio é bem mais eletronegativo (3,0 contra 2,0 do boro), a densidade π fica concentrada sobre os nitrogênios. Por isso a borazina é muito mais reativa que o benzeno — sofre adição de HCl e hidrólise com facilidade, algo impensável para um aromático verdadeiro.

Questão 14 — Entalpia de formação do trióxido de boro

O trióxido de boro é obtido pela desidratação do ácido bórico, mas também pode ser conseguido a partir das seguintes etapas de reação:

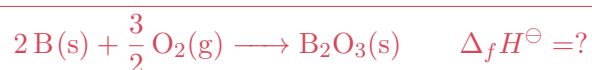
Etapas de reação

Etapa	Reação	ΔH (kJ)
1	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g}) + \text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	+2035
2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+44
3	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	–286
4	$2 \text{B}(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	+36

Calcule a entalpia geral de formação do trióxido de boro e informe a equação global.

Resolução comentada

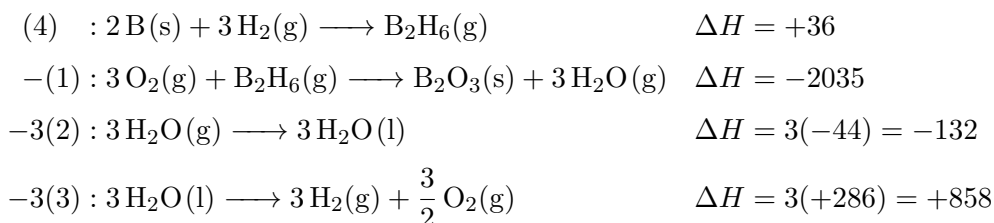
Passo 1 — escrever a equação-alvo. A entalpia de *formação* refere-se à síntese de **1 mol** do composto a partir dos elementos em seus estados padrão de referência — aqui, boro sólido e oxigênio gasoso:



Passo 2 — planejar a combinação (Lei de Hess). Precisamos que, na soma, sobre apenas B(s), O₂(g) e B₂O₃(s). Observando onde cada espécie indesejada aparece:

- B₂H₆ aparece na etapa 1 (produto) e na 4 (produto) — cancela se **invertermos a 1**.
- H₂O(g) aparece na etapa 1 e na 2 — eliminado com a **2 invertida**.
- H₂O(l) e H₂ são eliminados com a **3 invertida**.

A combinação é, portanto: (4) – (1) – 3 × (2) – 3 × (3).

Passo 3 — montar o ciclo.

Passo 4 — verificar os cancelamentos. Somando os quatro membros esquerdos e os quatro direitos:

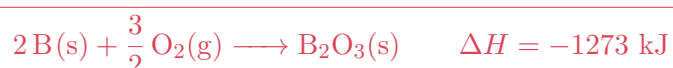
Espécie	Balanco
B ₂ H ₆	produto em (4), reagente em -(1) ⇒ cancela
H ₂ O(g)	produto em -(1), reagente em -3(2) ⇒ cancela
H ₂ O(l)	produto em -3(2), reagente em -3(3) ⇒ cancela
H ₂	reagente em (4), produto em -3(3) ⇒ cancela
O ₂	3 reagente em -(1), $\frac{3}{2}$ produto em -3(3) ⇒ sobra $\frac{3}{2}$ à esquerda

Sobram exatamente 2 B(s) e $\frac{3}{2}$ O₂(g) à esquerda e B₂O₃(s) à direita — a equação-alvo. ✓

Passo 5 — somar as entalpias.

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3) &= (+36) + (-2035) + (-132) + (+858) \\
 &= 36 - 2035 - 132 + 858
 \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3) = -1273 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Equação global:**Confirmação com a literatura**

O valor tabelado é $\Delta_f H^\ominus(\text{B}_2\text{O}_3, \text{s}) = -1273,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ — concordância praticamente exata. O sinal fortemente negativo revela a enorme estabilidade da ligação B–O, uma das mais fortes entre elementos leves. É por isso que o boro elementar é difícil de obter e que o B₂O₃ resiste a temperaturas elevadíssimas — a base do vidro borossilicato (Pyrex), com sua baixa dilatação térmica.

Por que 3/2 e não 3

A entalpia de formação é **molar**: refere-se a 1 mol do produto. Como a fórmula é B₂O₃, os coeficientes dos elementos ficam necessariamente fracionários. Dobrar tudo daria 4B + 3O₂ → 2B₂O₃, com $\Delta H = -2546 \text{ kJ}$ — correto, mas já não seria mais a entalpia *de formação*.

Questão 15 — Fluidez da membrana celular

A composição de membranas celulares é majoritariamente fosfolipídica, apresentando também glicolipídios e colesterol. A fluidez da membrana de uma célula animal é controlada, de forma geral, de duas maneiras: pelos ácidos graxos presentes na estrutura dos fosfolipídios e dos glicolipídios componentes, e pela quantidade de colesterol em sua composição.

- Explique como o grau de saturação, o tamanho da cadeia carbônica e a existência de isômeros *cis* e *trans* dos ácidos graxos presentes na membrana afetam a fluidez.
- Explique o controle da fluidez pelo colesterol. (O exame apresenta duas figuras de apoio: o posicionamento espacial da molécula de colesterol na membrana e um gráfico da influência da concentração de colesterol sobre a fluidez.)

Resolução comentada

O princípio único por trás de tudo. Fluidez de membrana é, no fundo, uma questão de **empacotamento**. As caudas apolares dos fosfolipídios se atraem por forças de **dispersão de London**, que são fracas individualmente mas se somam ao longo de cada contato. Quanto mais próximas e mais paralelas as caudas conseguirem ficar, mais numerosos esses contatos, mais coesa e menos fluida a bicamada. Todos os fatores pedidos na questão agem sobre essa mesma variável.

(a.1) Grau de saturação

Um ácido graxo **saturado** tem cadeia retilínea e flexível, capaz de adotar a conformação toda-*anti* e alinhar-se lado a lado com as vizinhas — empacotamento quase cristalino, área de contato máxima.

Cada **insaturação** *cis* introduz uma **dobra rígida** de cerca de 30° na cadeia. A dobra é permanente: ao contrário das ligações simples, a dupla não gira. Duas consequências:

- as caudas não conseguem mais se justapor, e a distância média entre elas aumenta;
- as forças de dispersão, que decaem com $1/r^6$, caem acentuadamente.

O resultado é uma membrana **mais fluida**. O efeito é grande, e mede-se pelos pontos de fusão dos ácidos graxos livres, todos com 18 carbonos:

Ácido graxo	Insaturações	Fórmula	T_f
esteárico	nenhuma	$C_{18}H_{36}O_2$	69 °C
oleico	1 (<i>cis</i>)	$C_{18}H_{34}O_2$	13 °C
linoleico	2 (<i>cis</i>)	$C_{18}H_{32}O_2$	-5 °C
linolênico	3 (<i>cis</i>)	$C_{18}H_{30}O_2$	-11 °C

Uma única dupla ligação derruba o ponto de fusão em 56 °C. É por isso que gorduras animais (saturadas) são sólidas e óleos vegetais (insaturados) são líquidos à temperatura ambiente — e é o mesmo motivo pelo qual peixes de águas frias têm membranas ricas em ácidos graxos poli-insaturados.

(a.2) Tamanho da cadeia carbônica

Cadeias mais longas oferecem **mais pontos de contato** por par de moléculas vizinhas. Como a energia de dispersão total é aproximadamente proporcional ao comprimento do trecho em contato, a coesão cresce com o número de carbonos e a membrana fica **menos fluida**:

$$\text{cadeia mais longa} \Rightarrow \uparrow \text{ dispersão de London} \Rightarrow \uparrow T_{\text{transição}} \Rightarrow \downarrow \text{ fluidez}$$

Os pontos de fusão dos ácidos graxos saturados confirmam a monotonicidade: láurico (C12) 44 °C, mirístico (C14) 54 °C, palmítico (C16) 63 °C, esteárico (C18) 69 °C.

(a.3) Isomeria *cis* contra *trans*

Este é o ponto mais sutil da questão, e o mais importante fora dela. Ambos os isômeros têm a mesma fórmula e a mesma insaturação — mas geometrias completamente distintas:

- na dupla ***cis***, as duas metades da cadeia saem do *mesmo lado* da ligação, produzindo a dobra acentuada descrita acima. **Aumenta** a fluidez;
- na dupla ***trans***, as metades saem de *lados opostos*, e a cadeia permanece praticamente **retilínea** — muito semelhante à de um ácido graxo saturado. O empacotamento é quase tão bom quanto o do saturado, e a fluidez **quase não aumenta**.

O contraste numérico é notável: o ácido oleico (*cis*-9-octadecenoico) funde a 13 °C, enquanto o ácido elaídico — seu isômero *trans*, mesma fórmula, mesma posição da dupla — funde a 45 °C, próximo de um saturado.

A química que explica a gordura *trans*

Este item da questão descreve exatamente o problema nutricional da gordura *trans*. Ela não existe em quantidade apreciável na natureza: aparece na **hidrogenação parcial** de óleos vegetais, processo industrial em que o catalisador metálico isomeriza parte das duplas *cis* em *trans* antes de saturá-las. O produto obtido é sólido e estável à oxidação — bom para a indústria.

Do ponto de vista das membranas, porém, ele age como gordura saturada: cadeias retilíneas, empacotamento eficiente, membranas mais rígidas. Foi essa percepção, junto à alteração do perfil de lipoproteínas, que levou à restrição regulatória da gordura *trans* em vários países.

(b) O colesterol como modulador bidirecional

O colesterol tem uma arquitetura peculiar, e é ela que explica seu efeito. A molécula é composta de três partes com papéis distintos:

- uma **hidroxila** polar, que se ancora junto às cabeças fosfato dos fosfolipídios;
- um **núcleo esteroide** de quatro anéis fundidos — planar, volumoso e **rígido**;
- uma **cauda** alquílica curta e flexível, que se enfia entre as caudas dos fosfolipídios.

Ela se intercala, portanto, *perpendicular* ao plano da membrana, com a parte rígida alojada na região logo abaixo das cabeças polares — que é exatamente o que a Figura 1 do exame representa.

O efeito que daí resulta **depende da temperatura**, e é o que dá ao colesterol o apelido de *tampão de fluidez*:

Situação	Efeito do colesterol
Temperatura alta (membrana tenderia a ficar fluida demais)	O núcleo esteroide rígido imobiliza os primeiros carbonos das caudas vizinhas, restringindo seu movimento. A membrana fica menos fluida e menos permeável.
Temperatura baixa (membrana tenderia a cristalizar)	O volume irregular do esteroide se interpõe entre as caudas e impede o empacotamento ordenado , bloqueando a transição para o estado de gel. A membrana fica mais fluida .

O gráfico da Figura 2 traduz isso: a curva de fluidez em função da concentração de colesterol **cruza** a curva da membrana sem colesterol — acima da temperatura de transição a fluidez cai com o teor de colesterol, abaixo dela a fluidez sobe. Uma membrana rica em colesterol tem a transição gel-líquido **suavizada**, ao ponto de praticamente desaparecer como transição nítida.

Insaturação *cis* e cadeias curtas $\Rightarrow \uparrow$ fluidez
 Saturação, isomeria *trans* e cadeias longas $\Rightarrow \downarrow$ fluidez
 Colesterol $\Rightarrow$ amortece as variações nos dois sentidos

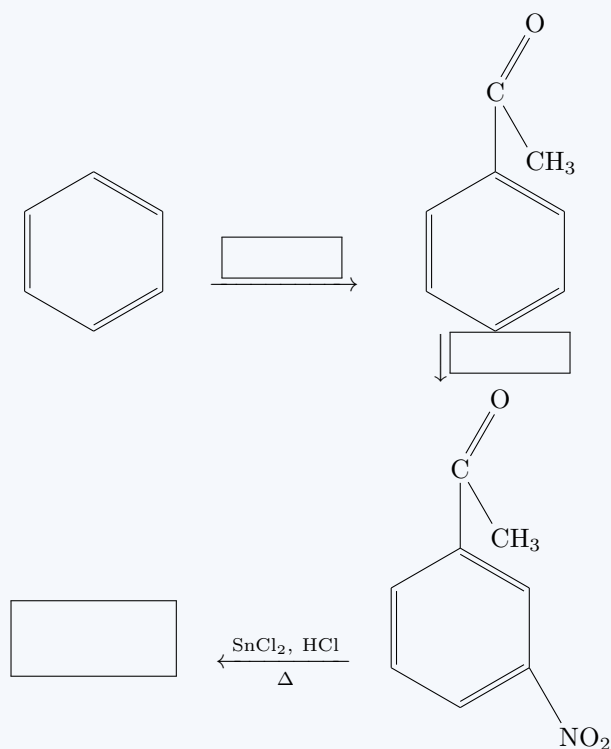
Por que uma célula precisa disso

A fluidez não é um detalhe estético: dela dependem a difusão lateral de proteínas de membrana, a fusão de vesículas, a endocitose e a atividade de enzimas integradas. Membranas rígidas demais impedem esses processos; fluidas demais deixam de reter solutos.

Organismos sem colesterol resolvem o problema de outro modo. Bactérias praticam **adaptação homeoviscosa**: alteram a proporção de ácidos graxos insaturados que sintetizam conforme a temperatura do ambiente cai ou sobe. É a mesma física — mudar o empacotamento — resolvida por outra rota bioquímica.

Questão 16 — Uma rota de três etapas a partir do benzeno

Considere o esquema de transformações abaixo, em que os retângulos indicam espécies a completar:



a. Complete os espaços acima com as espécies químicas pertinentes às transformações dadas.

- b. Quais são os mecanismos das duas primeiras etapas?
- c. Que tipo de reação ocorre na terceira etapa?
- d. Por que essa escolha de reagentes para esse processo?

Resolução comentada

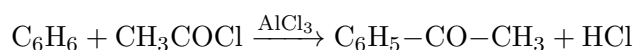
Leitura do esquema. Três transformações encadeadas, partindo do benzeno:

1. benzeno $\rightarrow$ **acetofenona** (fenil-metil-cetona);
2. acetofenona $\rightarrow$ **3-nitroacetofenona** (o grupo nitro entra em *meta*);
3. 3-nitroacetofenona $\xrightarrow{\text{SnCl}_2, \text{HCl}, \Delta}$ produto final.

Duas coisas devem chamar a atenção de imediato: a posição *meta* do grupo nitro, e o fato de a carbonila ter **sobrevivido** à terceira etapa. Nada no esquema é acidental.

(a) Completando os espaços

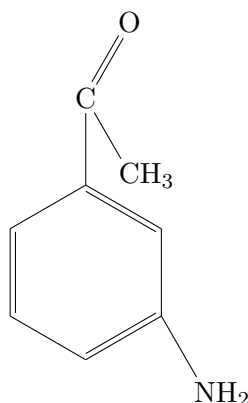
Primeiro retângulo — acilação de Friedel-Crafts. Para instalar o grupo acetila no anel usa-se um cloreto de acila (ou o anidrido) com um **ácido de Lewis** como catalisador:



Segundo retângulo — nitração. O agente é a mistura sulfonítrica, que gera o íon nitrônio:



Terceiro retângulo — o produto final. O par SnCl_2/HCl a quente é o redutor clássico do grupo nitro a amina. O produto é a **3-aminoacetofenona**:



(b) Os mecanismos das duas primeiras etapas

Ambas são **substituições eletrofílicas aromáticas** (SEAr), e ambas seguem o mesmo roteiro em três atos: gerar o eletrófilo, atacá-lo com a nuvem π do anel formando o íon arênio, e restaurar a aromaticidade perdendo um próton.

Etapa 1 — acilação de Friedel-Crafts. O ácido de Lewis arranca o cloreto e produz o **íon acílio**, estabilizado por ressonância:



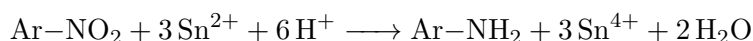
O anel ataca esse cátion, gera o complexo σ e rearomatiza-se por perda de H^+ .

Etapa 2 — nitração. O eletrófilo é o **íon nitrônio**, NO_2^+ , linear e isoeletrônico com o CO_2 . O restante é idêntico: ataque, íon arênio, perda de próton.

A diferença entre as duas está na **orientação**, e é aí que a etapa 2 depende da etapa 1. O grupo acetila já presente é **desativante** e **meta-dirigente**: seu carbono carbonílico retira densidade eletrônica por indução e por ressonância, e desestabiliza particularmente os íons arênio de ataque *orto* e *para* — nos quais a carga positiva cairia sobre o carbono ligado à carbonila. Sobra o ataque em *meta*, e é por isso que o esquema mostra o nitro na posição 3.

(c) A terceira etapa

Não é substituição: é uma **redução** — reação de óxido-redução em que o nitrogênio passa de $\text{Nox} = +3$ (no $-\text{NO}_2$) para -3 (na $-\text{NH}_2$), ganhando **seis elétrons**. O estanho(II) é o agente redutor e se oxida a estanho(IV):



Etapa 3: redução do grupo nitro a amina (óxido-redução)

Passa por intermediários bem estabelecidos — nitroso e hidroxilamina — que não se isolam nas condições da reação.

(d) Por que exatamente esses reagentes, e nessa ordem

Três decisões de estratégia sintética, todas obrigatórias:

- 1. Acilar antes de nitrar.** A ordem não pode ser trocada, por dois motivos independentes:
 - a acilação de Friedel-Crafts **não funciona** em anéis fortemente desativados. Sobre nitrobenzeno, a reação simplesmente não ocorre — tanto que o próprio nitrobenzeno é usado como *solvente* de reações de Friedel-Crafts;
 - é o grupo acetila que **dirige** o nitro para a posição *meta*. Nitrando primeiro e acilando depois, mesmo que fosse possível, o resultado teria a mesma relação 1,3 — mas o primeiro obstáculo já torna a rota inviável.
- 2. Deixar a amina para o final.** Não se pode partir de anilina e acilá-la: o par de elétrons do nitrogênio é uma base de Lewis e **complexa irreversivelmente com o AlCl_3** , formando um aduto que desativa o anel e consome o catalisador. Instalar o nitrogênio como $-\text{NO}_2$ — que é inerte a essas condições — e reduzi-lo apenas na última etapa é o modo padrão de contornar o problema.
- 3. Usar SnCl_2/HCl , e não outro redutor.** Este é o ponto de **quimiosseletividade** da rota. A molécula tem dois grupos redutíveis — o nitro e a cetona — e o objetivo é reduzir apenas o primeiro:

Redutor	Resultado
SnCl_2/HCl	reduz só o $-\text{NO}_2$; a cetona permanece intacta ✓
H_2/Pd (excesso)	risco de hidrogenólise da cetona a $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
LiAlH_4	reduz a cetona a álcool secundário
NaBH_4	reduz a cetona e <i>não</i> toca no nitro — o oposto do desejado

O Sn^{2+} é um redutor *brando*, forte o suficiente para o nitro e fraco demais para a carbonila. O HCl fornece os prótons exigidos pela estequiometria e mantém os sais de estanho solúveis; o aquecimento vence a barreira das seis transferências eletrônicas.

O produto e o que se faz com ele

A 3-aminoacetofenona é um intermediário de síntese de valor real: a amina aromática pode ser diazotada (NaNO_2/HCl , $0\text{ }^\circ\text{C}$) e o sal de diazônio resultante substituído por $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ ou $-\text{H}$ pelas reações de Sandmeyer e congêneres.

É por isso que rotas como esta são tão comuns: o grupo nitro funciona como um **grupo de controle**. Ele entra desativando e dirigindo para *meta*, depois vira amina, e a amina abre acesso a praticamente qualquer substituinte naquela posição — que, de outra forma, seria muito difícil de alcançar diretamente.