



## G A B A R I T O

### QUESTÕES DE MULTIPLA ESCOLHA

Questão	Alternativa
1	<b>d</b>
2	<b>c</b>
3	<b>e</b>
4	<b>a</b>
5	<b>b</b>
6	<b>a</b>
7	<b>c</b>
8	<b>d</b>
9	<b>d</b>
10	<b>b</b>
11	<b>e</b>
12	<b>a</b>
13	<b>c</b>
14	<b>b</b>
15	<b>e</b>

### PARTE II – QUESTÕES ANALÍTICO-EXPOSITIVAS

QUESTÃO 16. A purificação do cobre metálico pode ser feita por eletrólise em uma célula eletrolítica. Nesse processo, um eletrodo impuro de cobre (ânodo) é oxidado, liberando íons  $\text{Cu}^{2+}$  em solução. Esses íons migram e são reduzidos no cátodo, que é feito de cobre puro. Impurezas como prata e ouro permanecem no ânodo ou se depositam no fundo como lodo anódico, enquanto metais menos nobres como o zinco são mantidos em solução. A solução eletrolítica contém  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ . O sistema opera a uma corrente constante, e a tensão da célula depende das concentrações e dos potenciais envolvidos.

- a) **Explique** por que o processo de purificação do cobre é considerado uma eletrólise e não uma célula galvânica. **Indique** o sentido do fluxo de elétrons e das reações em cada eletrodo.

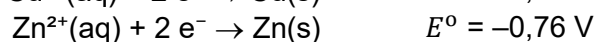
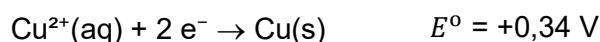
Resposta:

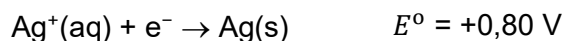
A purificação do cobre é uma célula eletrolítica porque requer energia elétrica externa para forçar a reação de oxidação do cobre impuro (ânodo) e redução do  $\text{Cu}^{2+}$  no cátodo. Os elétrons fluem do ânodo para o cátodo através do circuito externo.

Ânodo:  $\text{Cu}(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$  (material contendo impureza)

Cátodo:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$

- b) Considere os potenciais padrão de redução:





**Explique** por que o cobre é preferencialmente reduzido no cátodo e por que o zinco, mesmo sendo oxidável, não se deposita no cátodo.

Resposta:

O cobre ( $E^\circ = +0,34 \text{ V}$ ) é mais facilmente reduzido que o zinco ( $E^\circ = -0,76 \text{ V}$ ), logo,  $\text{Cu}^{2+}$  é reduzido preferencialmente no cátodo. Como  $\text{Ag}^+$  tem  $E^\circ = +0,80 \text{ V}$ , a prata metálica pode se depositar também, mas está ausente da solução. Já o zinco, se presente, permanece em solução porque seu potencial de redução é menor que o do cobre - ou seja, ele não compete com o  $\text{Cu}^{2+}$  pela redução.

c) Assumindo que uma corrente constante de 2,50 A é aplicada durante 8,00 horas, **calcule** a massa aproximada de cobre (em g) depositada no cátodo.

Dados:  $Q = i \times t$ ;  $n = \frac{Q}{F}$ , em que  $n$  é a quantidade de elétrons; constante de Faraday,  $F \cong 96.485 \text{ C mol}^{-1}$ .

Resposta:

A carga elétrica total é:

$$Q = I \times t = 2,5 \text{ A} \times (8 \times 3600 \text{ s}) = 72000 \text{ C}$$

O número de mols de Cu é:

$$n(\text{Cu}) = \frac{Q}{N_e F} = \frac{72000 \text{ C}}{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} \approx 0,373 \text{ mol}$$

E a massa de Cu depositada no catodo é:

$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \times M(\text{Cu}) = 0,373 \text{ mol} \times 63,55 \text{ g mol}^{-1} \approx 23,7 \text{ g}$$

d) Com o tempo, a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução diminui. **Explique** como isso afeta o equilíbrio da reação catódica e o potencial do eletrodo de cobre, segundo o princípio de *Le Chatelier*.

Resposta:

Com a queda da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$ , o equilíbrio da reação de redução desloca-se no sentido inverso (deposição torna-se menos favorecida), conforme o princípio de *Le Chatelier*. Isso diminui o potencial de eletrodo, dificultando a deposição de cobre puro no cátodo.

e) Utilize a equação de Nernst para calcular o potencial do eletrodo de cobre se a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  reduzir para  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ , a 298 K.

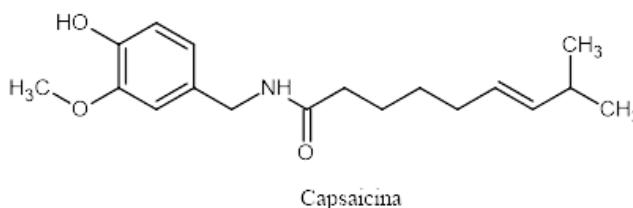
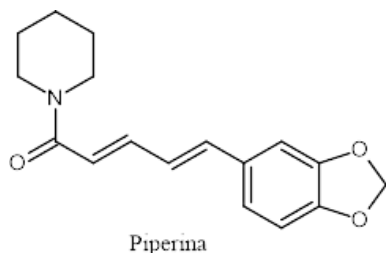
Dados:  $E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q$ ; constante dos gases,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Resposta:

O potencial elétrico do eletrodo de cobre é:

$$\begin{aligned} E &= 0,34 \text{ V} - \frac{0,0591 \text{ V}}{2} \times \log\left(\frac{1 \text{ mol L}^{-1}}{0,01 \text{ mol L}^{-1}}\right) \\ E &= 0,34 \text{ V} - 0,02955 \text{ V} \times \log(100) \\ E &= 0,34 \text{ V} - 0,02955 \text{ V} \times 2 \approx 0,28 \text{ V} \end{aligned}$$

QUESTÃO 17. A piperina e a capsaicina são substâncias orgânicas, da classe dos alcaloides, responsáveis pela ardência das pimentas, chili e pimenta-do-reino, respectivamente. Suas fórmulas estruturais estão apresentadas a seguir.

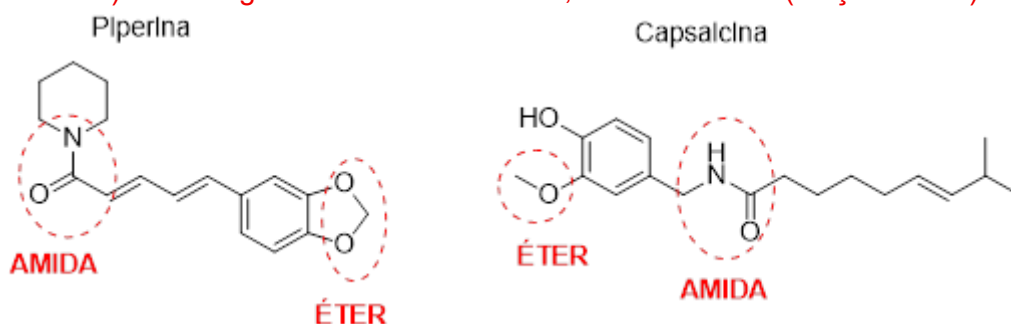


Pergunta-se:

a) Quais são as funções orgânicas comuns à capsaicina e à piperina?

Resposta:

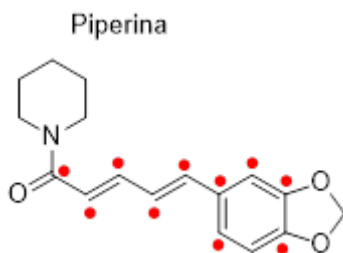
Analisando as fórmulas estruturais, e seus grupamentos funcionais, há em comum a carboamida (função AMIDA) e um oxigênio como heteroátomo, entre carbonos (função ÉTER).



b) Qual é o número de átomos de carbono com geometria trigonal plana na piperina?

Resposta:

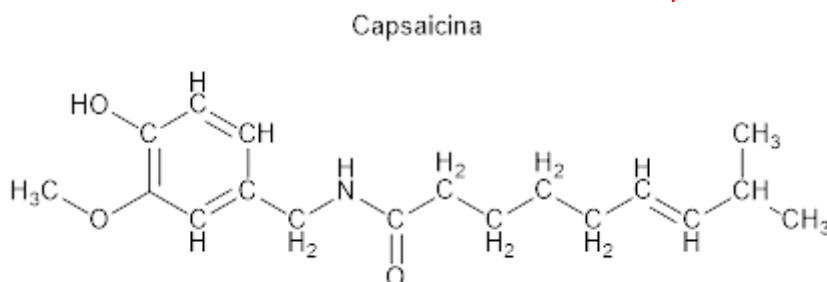
Os átomos de carbono  $sp^2$  ou trigonais planos, são aqueles que fazem três ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ . Logo, localizando-os na fórmula estrutural da piperina há 11 átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ .



c) Qual é a fórmula molecular da capsaicina?

Resposta:

Contando todos os átomos da estrutura, a fórmula molecular da Capsaicina é  $C_{18}H_{27}NO_3$ .



d) Segundo a classificação ácido-base de Lewis, **explique** de que forma a piperina e a capsaicina podem ser classificadas.



Resposta:

Bases de Lewis são aquelas capazes de doar par de elétrons. Assim, ambas são bases de Lewis, pois apresentam grupos funcionais com pares de elétrons livres.

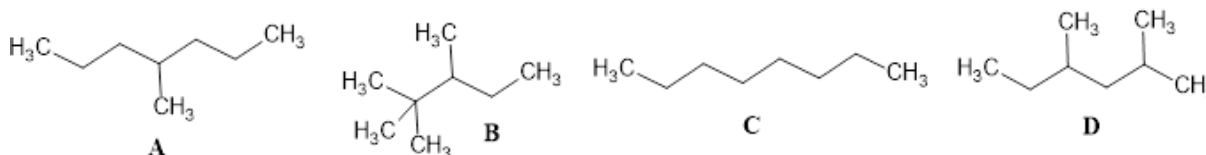
- e) A piperina é pouco solúvel em água. No entanto, ela se dissolve bem em solventes orgânicos pouco polares, como éter, álcool propílico, clorofórmio. **Explique** a baixa solubilidade da piperina em água.

Resposta:

A baixa solubilidade da piperina em água se dá porque ela possui uma porção hidrofóbica bastante volumosa, como a cadeia carbônica insaturada aberta, e o anel aromático. Apesar da Capsaicina poder realizar ligações de hidrogênio com a água pela presença da função amida e da função fenol, a porção hidrofóbica representada pela cadeia carbônica insaturada aberta e pela presença do grupo benzil substituído pelo grupo metoxi faz com que a substância tenha baixa solubilidade em água.

QUESTÃO 18. As propriedades físicas das substâncias dependem da constituição, do tipo de cadeia carbônica e da presença de átomos com elevada eletronegatividade. Hidrocarbonetos geralmente são não polares e insolúveis em água. Substâncias que possuem cadeias carbônicas lineares têm temperaturas de fusão e ebulição mais elevadas que as que possuem cadeias ramificadas, e insaturações também afetam essas propriedades. Átomos eletronegativos, dipolos e ligações de hidrogênio também influenciam nessas características. Com base nisso, responda às questões a seguir.

- a) Considere os hidrocarbonetos (**A a D**) representados a seguir e coloque-os em ordem crescente de temperatura de ebulição.

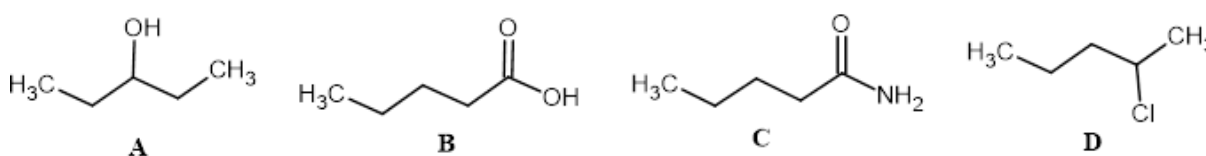


Resposta:

$B < D < A < C$

A força das interações intermoleculares aumenta na sequência  $B < D < A < C$ . Uma vez que os dipolos induzidos aumentam com a maior superfície de contato entre as moléculas. Em substâncias da mesma classe e com o mesmo número de átomos de carbono, as temperaturas de ebulição e de fusão diminuem com o número de ramificações, pois as ramificações diminuem a superfície de contato e as moléculas ficam mais distantes umas das outras, precisando de menos energia para mudar de estado físico.

- b) Examine as estruturas das substâncias (**A a D**) a seguir e coloque-as em ordem decrescente de polaridade.



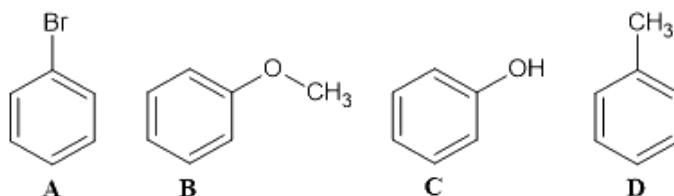
Resposta:

$C > B > A > D$



A presença de átomos eletronegativos na molécula produz os dipolos. Estes dipolos ficam mais intensos quando se tem átomo de hidrogênio (H) ligado ao átomo eletronegativo, formando as ligações de Hidrogênio. Na substância **C** podem ser formadas três ou mais ligações de hidrogênio; na substância **B**, duas; na substância **A**, só uma; e na substância **D** não pode se formar ligações de hidrogênio, somente as forças dipolo-dipolo.

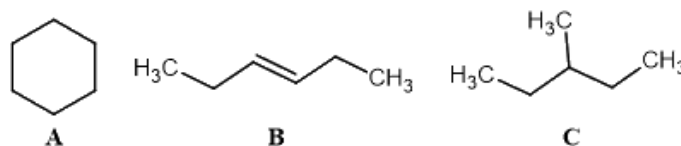
- c) Analise as estruturas das substâncias (**A** a **D**) a seguir e indique qual delas é mais solúvel em água. **Justifique** sua resposta.



Resposta:

A substância **C**. Destas, é a única que pode formar ligações de hidrogênio entre si, tornando-a mais polar. A substância **C** também pode formar ligação de hidrogênio com a água, que também é polar, tornando-se mais solúvel que as demais desta questão.

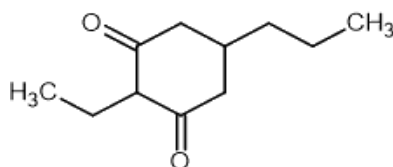
- d) Analise as estruturas das substâncias (**A** a **C**) a seguir e indique qual delas tem menor densidade. **Justifique** sua resposta.



Resposta:

A substância **C**. Por causa da ramificação, seu "empacotamento" das moléculas ocupa mais volume que as demais. As moléculas ficam mais distantes e as forças de London têm menos intensidade.

- e) **Chiloglotis** é uma substância existente no pólen de um tipo de orquídea. Analise a estrutura dessa substância e indique quais são as principais forças intermoleculares que nela atuam. **Justifique** sua resposta.



Resposta:

São as forças dipolo-dipolo devido à presença do átomo eletronegativo, o oxigênio. Também ocorrem fracas forças de London, mas não pode formar ligações de hidrogênio, pois não tem átomo de hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio.

QUESTÃO 19. Eis um testemunho da perspicácia de Marie Sklodowska Curie (1867-1934), extraído de seu diário (1904), quando estudava a química do elemento rádio:



“Eu misturei 10 mL de brometo de rádio  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com 10 mL de oxalato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que o oxalato de rádio não podia precipitar ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-7}$ ). Hoje trabalhei com o meio ácido, utilizando o ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $K_{a1} = 1,4 \times 10^{-2}$  e  $K_{a2} = 5,1 \times 10^{-5}$ ”. (Texto com adaptações)

a) Nas condições experimentais, o oxalato de rádio realmente precipitará? Marie Curie dispunha de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido acético  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Resposta:

O candidato precisa converter o nome por extenso em fórmula química, com a ajuda de uma tabela periódica, para descobrir o símbolo do rádio (Ra): brometo de rádio,  $\text{RaBr}_2$ ; sulfato de rádio,  $\text{RaSO}_4$ ; cloreto de rádio,  $\text{RaCl}_2$ ; acetato de rádio,  $\text{Ra}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; oxalato de rádio,  $\text{RaC}_2\text{O}_4$ . Outra observação é que ao misturar as soluções reagentes, a concentração de  $\text{Ra}^{2+}$  passará a ser  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , e a de oxalato,  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Portanto,

$$\text{produto iônico} = [\text{Ra}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (5 \times 10^{-4}) \times (5 \times 10^{-2}) = 2,5 \times 10^{-5} > K_{ps} \text{ RaC}_2\text{O}_4 (4 \times 10^{-7})$$

O sal realmente precipitará, o que Marie Curie deseja impedir. O ânion oxalato é o precipitante do cátion rádio.

b) **Proponha** uma estratégia para impedir a precipitação do oxalato de rádio e, eventualmente, de outros sais desse elemento, com os materiais que Marie Curie dispunha, justificando as decisões tomadas.

Dados:

$$K_a: \text{ácido clorídrico} \sim 10^7; \text{ácido acético} (\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \times 10^{-5}$$

$$K_{a1} \text{ ácido sulfúrico} \gg 10^5; K_{a2} = 1,2 \times 10^{-2}$$

$$K_{ps}: \text{sulfato de rádio}, 2 \times 10^{-11}; \text{cloreto de rádio}, 5 \times 10^{-3}; \text{acetato de rádio}, 9 \times 10^{-3}.$$

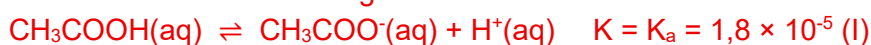
Resposta:

Para impedir sua precipitação, é preciso acidificar o meio como Marie Curie decidiu, a fim de reduzir a quantidade de íons oxalato na solução, impedindo que o  $K_{ps}$  do sal seja atingido:



Portanto, qualquer ácido cujo  $K_a$  seja maior que o  $K_{a2}$  do ácido oxálico favorecerá a conversão do oxalato em hidrogeno-oxalato, reduzindo a concentração do ânion precipitante.

Por isso, o ácido acético não serve como opção pois seu  $K_a$  ( $1,8 \times 10^{-5}$ ) é menor que o  $K_{a2}$  do ácido oxálico ( $5,1 \times 10^{-5}$ ), não tendo capacidade de protonar o ânion oxalato, ainda que o acetato de rádio seja relativamente solúvel em água:



$$K_{eq} = 1,8 \times 10^{-5} \times 1,961 \times 10^4 = 0,353 (< 1)$$

Os ácidos clorídrico e sulfúrico, fortes, protonam facilmente o ânion oxalato ( $K_{eq} \gg 1$ ), mas o sulfúrico não serve porque o sulfato de rádio precipitará:

$$2 \times 10^{-11} = [\text{Ra}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5 \times 10^{-4}) x, \text{ donde } [\text{SO}_4^{2-}] = 4 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \llll [\text{H}_2\text{SO}_4] 1 \text{ mol L}^{-1}$$

No caso do ácido clorídrico,

$$5 \times 10^{-3} = [\text{Ra}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = (5 \times 10^{-4}) x^2, \text{ donde } [\text{Cl}^-] = 3,1632 \text{ mol L}^{-1} \gg [\text{HCl}] 1 \text{ mol L}^{-1}$$

Esta é a escolha a ser feita.

c) Para monitorar a presença do elemento rádio (em solução ou no precipitado), sem recorrer a reações químicas, quais métodos Marie Curie poderia usar para esse fim?

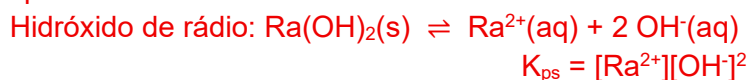
Resposta:



Por se tratar de um elemento radioativo, Marie Curie dispunha (e usava) de métodos de detecção da radiação (alfa e gama) emitidos pelo rádio no curso de sua manipulação (eletroscópio).

- d) O hidróxido de rádio, ao contrário dos demais hidróxidos de seu grupo, é solúvel em água. Estima-se que 1 L de água dissolva 100 g da substância. A partir desse dado, **estime** o produto de solubilidade do hidróxido de rádio.

Resposta:



$$\text{Massa molar} = 226 + (2 \times [16 + 1]) = 260 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Solubilidade: } 100 \text{ g L}^{-1} = 100/260 = 0,3846 \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_{\text{ps}} = (0,3846) (0,3846 \times 2)^2 = 2,276 \times 10^{-1}$$

- e) Qual é o pH de sua solução saturada de hidróxido de rádio? Considerando o valor obtido, como você a classificaria?

Resposta:

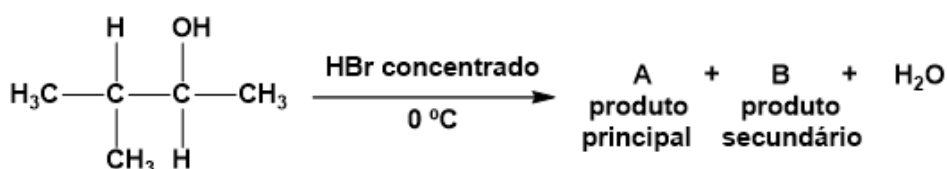
$$[\text{OH}^{-}] = 0,3846 \times 2 = 0,7692 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^{-}] = 0,114$$

$$\text{pH} = 13,886.$$

Solução fortemente alcalina (corrosiva).

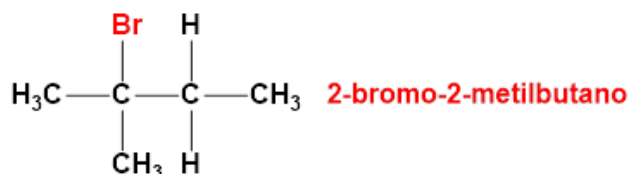
QUESTÃO 20. O tratamento de álcoois com brometo de hidrogênio concentrado nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) origina haletos orgânicos por meio de reações  $\text{S}_{\text{N}}1$  ou  $\text{S}_{\text{N}}2$ , dependendo do tipo de mecanismo e da estrutura do substrato. Considere a reação representada pela equação química a seguir, com omissão das estruturas dos produtos.



Com base nas informações fornecidas, responda corretamente às perguntas a seguir.

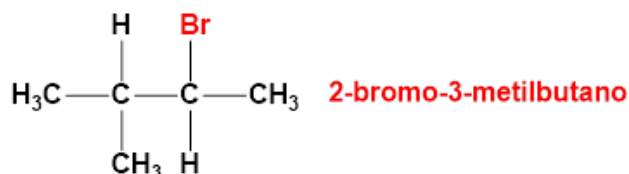
- a) **Escreva** a fórmula estrutural plana e a nomenclatura oficial do produto principal **A**.

Resposta:



- b) **Escreva** a fórmula estrutural plana e a nomenclatura oficial do produto secundário **B**.

Resposta:



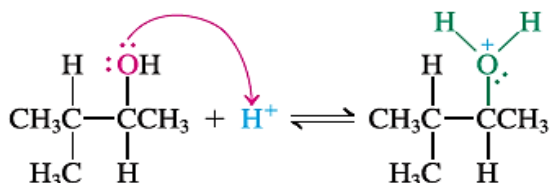


- c) **Proponha** um mecanismo para a obtenção do produto **A**, mostrando as etapas, as fórmulas estruturais planas, as setas adequadas e as cargas iônicas correspondentes.

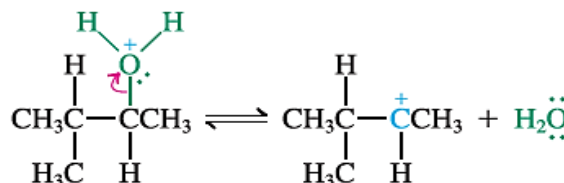
Resposta:

### Mecanismo do rearranjo de carbocátions

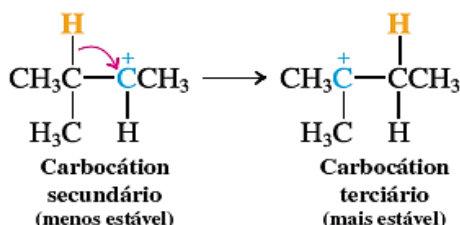
#### Etapa 1. Protonação



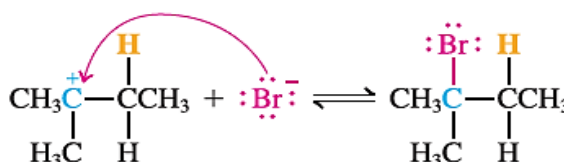
#### Etapa 2. Eliminação de água



#### Etapa 3. Migração de hidreto



#### Etapa 4. Captura pelo brometo



Fonte da imagem: Vollhardt, P., Schore, N. **Química orgânica**: estrutura e função. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, p. 339.

Nessa reação é importante considerar que o ácido bromídrico concentrado é uma solução aquosa de HBr. Neste sentido é razoável considerar na resposta da letra C que na etapa de protonação do álcool pode ser representada pelo ataque do par de elétron da hidroxila ao íon hidrogênio ou ao hidrônio.

- d) **Classifique** a reação de obtenção do produto **A** em S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2, justificando a classificação indicada.

Resposta:

A reação é do tipo S<sub>N</sub>1 devido à eliminação do grupo abandonador e formação de carbocátion na etapa 2, que é a etapa lenta. Nesse mecanismo, a velocidade da reação depende da concentração de apenas um reagente, sendo indicada por  $-d[\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}^+] / dt = k [\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}^+]$ . Nessa resposta pode considerar que a reação ocorre a temperatura baixa favorecendo um mecanismo termodinâmico e, por conseguinte, a formação de um carbocátion secundário estável.

- e) **Explique** a obtenção dois produtos distintos **A** e **B**, justificando sua explicação com termos mecanísticos comumente utilizados em Química Orgânica.

Resposta:

Rearranjos por migração de hidreto podem ocorrer em carbocátions, em que o hidrogênio se move com o par de elétrons de sua posição original até o carbono vizinho. A protonação do álcool na etapa 1, seguida de perda de água na etapa 2, leva ao carbocátion secundário, que pode originar o produto secundário **B**. A migração do hidrogênio ligado ao átomo de carbono terciário para o vizinho deficiente em elétrons gera um cátion terciário, que é mais estável. Esta espécie é finalmente capturada pelo íon brometo para dar o produto S<sub>N</sub>1 rearranjado, produto principal **A**. As migrações de hidreto em carbocátions são normalmente mais rápidas do que as reações S<sub>N</sub>1. Isso se deve, em parte, à hiperconjugação, que enfraquece a ligação C–H.