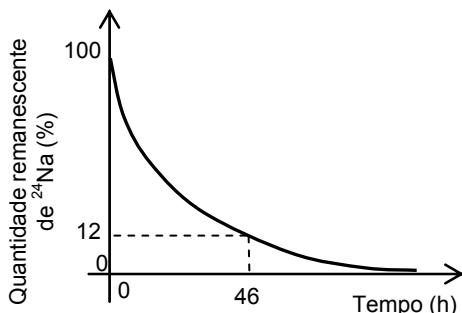


QUÍMICA

QUESTÃO 01

Considere o decaimento radioativo do ^{24}Na como um processo cinético de 1ª ordem, conforme mostrado no gráfico abaixo.



Para este radioisótopo, determine:

- a) a constante de decaimento, k , e
b) o tempo de meia-vida, em horas.

Resolução

a) Seja $N(t)$ a quantidade remanescente de átomos do radioisótopo após um tempo t . Sendo o processo de 1ª ordem, temos que:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Para $t = 46$ h, temos $N(46) = \frac{12}{100} \cdot N_0$. Assim, substituindo:

$$\frac{12}{100} \cdot N_0 = N_0 \cdot e^{-k \cdot 46} \Leftrightarrow e^{-46 \cdot k} = \frac{3}{25} \Leftrightarrow -46 \cdot k = \ln\left(\frac{3}{25}\right) = \ln 3 - 2 \cdot \ln 5 \Leftrightarrow$$

$$k = \frac{1,099 - 2 \cdot 1,609}{-46} \Leftrightarrow k \approx 0,046 \text{ h}^{-1} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$$

b) Para determinar o tempo de meia-vida τ , resolvemos a equação:

$$N(\tau) = \frac{1}{2} \cdot N_0 \Leftrightarrow N_0 \cdot e^{-k \cdot \tau} = \frac{1}{2} \cdot N_0 \Leftrightarrow e^{-k \cdot \tau} = \frac{1}{2} \Leftrightarrow$$

$$-k \cdot \tau = \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\ln 2 \Leftrightarrow \tau = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{0,693}{0,046} \Leftrightarrow \tau \approx 15 \text{ h}$$

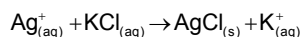
QUESTÃO 02

Considere 40 mL de uma solução 0,015 mol/L de Ag^+ , em água, contida em um recipiente. Titula-se essa solução com KCl 0,010 mol/L, a uma temperatura de 25°C, até que seja atingido o ponto de equivalência. Um dispositivo é montado, de modo que um eletrodo de prata seja mergulhado nessa solução e o seu potencial medido em relação a um eletrodo-padrão de hidrogênio (EPH). Calcule:

- a) o volume de KCl necessário para atingir o ponto de equivalência;
b) o potencial quando a concentração de Ag^+ na solução for equivalente a e^{-5} molar, onde "e" representa o número de Neper; e
c) o potencial no ponto de equivalência.

Resolução

a) Considerando a reação química de formação do sal pouco solúvel (reação de precipitação):



Como foram consumidos 40 mL de uma solução 0,015 mol/L de íons prata e a estequiometria da reação é 1:1:

$$n_{\text{Ag}^+_{(\text{aq})}} = n_{\text{Cl}^-} = 0,015 \text{ mol/L} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Assim, o volume necessário de KCl é igual a:

$$V_{\text{KCl}} = \frac{6,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,010 \text{ mol/L}} = 60 \cdot 10^{-3} \text{ L} \Rightarrow V_{\text{KCl}} = 60 \text{ mL}$$

b) Temos no processo uma reação na qual a prata sofre redução, como as condições experimentais são distintas das condições padrões (25°C, 1 atm e 1,0 mol/L), podemos usar a equação de Nerst para calcular o potencial da meia célula:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q,$$

onde E é o potencial da meia célula; E° é o potencial padrão; n é o número de elétrons envolvidos no processo; F é a constante de Faraday e Q é o quociente reacional. Q é dado pela concentração do produto (1, pois o cloreto de prata se encontra no estado sólido, logo sua concentração não se altera no processo e o valor de sua concentração não é expresso) sobre a concentração do reagente (e^{-5} , como fornecido pelo exercício),

$$E = 0,80 \text{ V} - \frac{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ mol} \cdot 96.500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \ln\left(\frac{1}{e^{-5}}\right) \Rightarrow$$

$$E = 0,80 - 0,02567 \cdot (\ln e^5) \Rightarrow E = 0,80 - 0,02567 \cdot 5 \cdot (\ln e) \Rightarrow$$

$$E = 0,672 \text{ V}$$

c) No ponto de equivalência teremos atingido o equilíbrio, representada pelas respectivas equações:



Assim, podemos calcular a concentração de prata no equilíbrio, uma vez que $[\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] = [\text{Cl}^-_{(\text{aq})}]$:

$$1,8 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+_{(\text{aq})}]^2 \Rightarrow [\text{Ag}^+_{(\text{aq})}] = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = \sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}$$

Pela equação de Nerst, temos que:

$$E = 0,80 - 0,02567 \cdot \left(\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} \right)$$

Resolvendo o termo $\left(\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} \right)$:

$$\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} = \ln \left(\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5} \right)^{-1} = - \left(\ln 1,8^{1/2} + \ln 10^{-5} \right) \Rightarrow$$

$$\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} = - \left[\frac{1}{2} \cdot \ln(2 \cdot 3^2 / 2 \cdot 5) - 5 \cdot \ln(2 \cdot 5) \right] \Rightarrow$$

$$\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} = - \left\{ \frac{1}{2} (2 \cdot \ln 3 - \ln 5) - 5 \cdot (\ln 2 + \ln 5) \right\} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} = - \left\{ \frac{1}{2} (2 \cdot 1,099 - 1,609) - 5 \cdot (0,693 + 1,609) \right\} \Rightarrow$$

$$\ln \frac{1}{\sqrt{1,8} \cdot 10^{-5}} = 11,22$$

Assim,

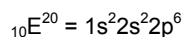
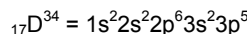
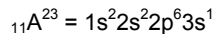
$$E = 0,80 - 0,02567 \cdot 11,22 = 0,80 - 0,288 \Rightarrow E = 0,512 \text{ V}$$

QUESTÃO 03

Escreva as fórmulas das substâncias estáveis, nas CNTP, formadas apenas pelos elementos $_{11}\text{A}^{23}$, $_{17}\text{D}^{34}$ e $_{10}\text{E}^{20}$, especificando os tipos de ligações químicas envolvidas.

Resolução

Fazendo a distribuição eletrônica para cada elemento dado, temos:



Pelas distribuições eletrônicas acima, percebe-se que:

- $_{11}\text{A}^{23}$ é um metal alcalino do terceiro período, nesse caso o sódio (Na);
- $_{17}\text{D}^{34}$ é um halogênio (família 17 ou VIIA), também localizado no 3º período da tabela periódica, nesse caso o cloro (Cl);
- $_{10}\text{E}^{20}$ é um elemento da família dos gases nobres localizado no segundo período da tabela, nesse caso o neônio (Ne).

Observando as características de cada elemento dado, pode-se propor as seguintes fórmulas das substâncias estáveis formadas, nas CNTP:

- * Metal alcalino + halogênio = Sal = $AD_{(s)}$ ($NaCl_{(s)}$) → Ligação Iônica
- * Metal alcalino em seu estado elementar = $A_{(s)}$ ($Na_{(s)}$) → Ligação Metálica
- * Halogênio + Halogênio = substância molecular = $D_{2(g)}$ ($Cl_{2(g)}$) → Ligação Covalente
- * Ne, Gás nobre e não interage com outros átomos, logo haverá apenas $E_{(g)}$ ($Ne_{(g)}$) nas CNTP → não haverá ligação entre as moléculas.

QUESTÃO 04

Um gás possui uma taxa de efusão que corresponde a 25,0% da taxa do gás hidrogênio. Uma massa m_x desse gás, que ocupa um volume de 1,00 L a 1,00 atm e a 39,5 °C, é a mesma de sulfanilamida, um soluto não volátil, dissolvida em 100 g de acetona. Se a pressão de vapor da acetona pura a 39,5 °C é 400 mmHg, calcule:

- a) a massa m_x ; e
b) a pressão de vapor da solução de sulfanilamida ($C_6H_8O_2N_2S$) em acetona à mesma temperatura.

Resolução

a) De acordo com a lei de Graham para efusão, temos:

$$\frac{v_x}{v_{H_2}} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_x}} \Leftrightarrow \frac{25}{100} = \sqrt{\frac{2}{M_x}} \Leftrightarrow M_x = 32 \text{ g/mol}$$

Pela equação de Clapeyron, segue que:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m_x}{M_x} \cdot R \cdot T \Leftrightarrow 1,00 \cdot 1,00 = \frac{m_x}{32} \cdot 0,082 \cdot (39,5 + 273) \Leftrightarrow$$

$$m_x = 1,25 \text{ g}$$

b) Calculemos a massa molar M_1 da acetona (CH_3COCH_3) e a massa molar M_2 da sulfanilamida ($C_6H_8O_2N_2S$):

$$\begin{cases} M_1 = 3 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 1 \cdot 16 = 58 \text{ g/mol} \\ M_2 = 6 \cdot 12 + 8 \cdot 1 + 2 \cdot 16 + 2 \cdot 14 + 32 = 172 \text{ g/mol} \end{cases}$$

O número de mols de cada uma dessas substâncias na solução é:

$$\begin{cases} n_1 = \frac{100}{58} = 1,724 \text{ mol} \\ n_2 = \frac{1,25}{172} = 7,267 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

A fração molar X_1 do solvente (acetona) é calculada por:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{1,724}{1,731} = 0,996$$

Portanto, a pressão de vapor da solução de sulfanilamida será dada pela Lei de Raoult:

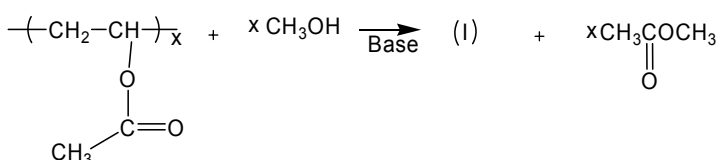
$$P_v = P_v^0 \cdot X_1 = 400 \cdot 0,996 \Leftrightarrow p_v = 398 \text{ mmHg}$$

QUESTÃO 05

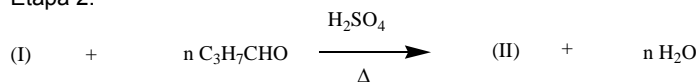
O poli(vinil-butiral) ou PVB é produzido a partir do poli(acetato de vinila) ou PVA em duas etapas. Na primeira, ocorre a alcóólise básica do PVA com metanol, gerando um precipitado de poli(álcool vinílico) ou PVAI. Na segunda, o PVAI dissolvido em água quente reage com butanal na presença de ácido sulfúrico, dando origem a um precipitado de PVB, cujo mero (estrutura que se repete) não possui hidroxila livre.

a) Escreva as fórmulas estruturais dos polímeros I e II da rota sintética abaixo.

Etapa 1:



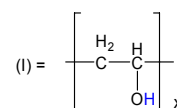
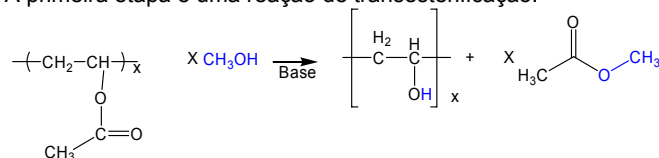
Etapa 2:



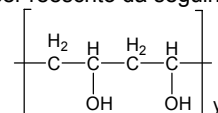
b) Num processo de bancada, similar ao descrito anteriormente, utilizam-se 174 g de um PVAI que apresenta massa de PVAI número de mols de hidroxila reativa = $58 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Sabendo-se que 24% das hidroxilas reativas deste PVAI permanecerão inertes, gerando-se assim, em (II), um copolímero de PVAI e PVB, determine a fração mássica de PVB no copolímero formado.

Resolução

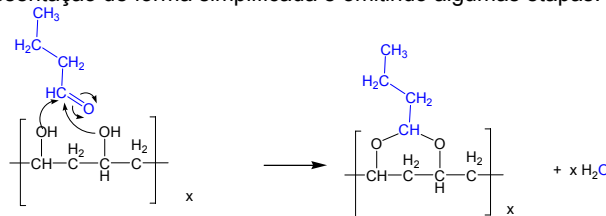
a) A primeira etapa é uma reação de transesterificação:



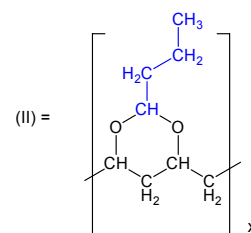
Na segunda etapa ocorre a reação de formação de acetal. Observe que o produto (I) pode ser reescrito da seguinte forma:



Usando essa nova representação fica evidenciado que o polímero pode sofrer uma reação comportando-se como um diol. Os dióis sofrem reação com grupos carbonilas formando um acetal cíclico (anéis de cinco e seis membros são os mais estáveis), como ilustra a representação de forma simplificada e omitindo algumas etapas.



Portanto:

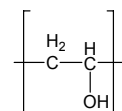


b) Pela relação descrita no enunciado e observando com atenção as unidades, fica evidenciado que para cada 58 gramas do polímero PVAI existe um mol de hidroxilas (-OH). Dessa forma:

$$\frac{58 \text{ g PVAI}}{174 \text{ g PVAI}} = \frac{1 \text{ mol de (-OH)}}{X}$$

$$X = 3,0 \text{ mol de (-OH)}$$

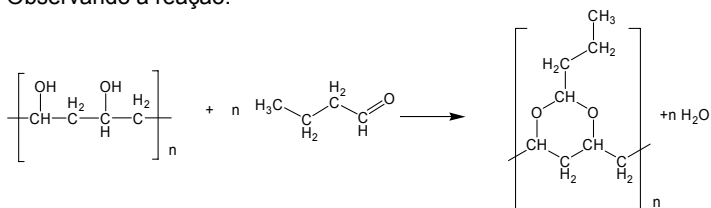
Temos que o polímero PVAI é formado pela seguinte unidade de repetição (mero):



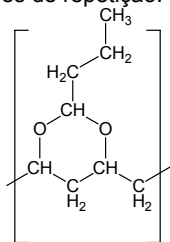
Este mero possui massa molar de 44 g/mol, ou seja, em 174 g de polímero há 3,954 mol de unidade de repetição, e portanto 3,954 mol de (-OH), dessa forma os 3,0 mol de (-OH) reativos não correspondem ao número total de (-OH) do polímero.

Desses 3,0 mol de hidroxilas 24% não reagiram, ou seja, $3,0 \times 0,24 = 0,72$ mol de hidroxilas não reagiram e 2,28 mol reagiram.

Observando a reação:



Notamos que para formar uma unidade de repetição do polímero PVB são necessárias 2 hidroxilas. Como reagiram 2,28 mol de (-OH) se formou 1,14 mol de unidades de repetição.



A massa molar da unidade de repetição ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$) é de 142 g/mol.

Sendo assim:

$$\frac{1 \text{ mol}}{1,14 \text{ mol}} = \frac{142 \text{ g}}{X}$$

$$X = 161,88 \text{ g}$$

Dessa forma se 1,14 mol de unidades de repetição reagiram, com 1,14 mol de butanal ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ MM = 72 g/mol) e 1,14 mol de água (H_2O MM = 18 g/mol) liberada.

Portanto a massa acrescida ao polímero foi de:

$$(1,14 \text{ mol} \times 72 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) - (1,14 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}) = 61,56 \text{ g}$$

Assim a massa total do polímero é de 174 g + 61,56 g = 235,56 g

Portanto a fração mássica PVB é dada pela expressão:

$$\chi = \frac{161,88}{235,56} \Leftrightarrow \chi = 0,687$$

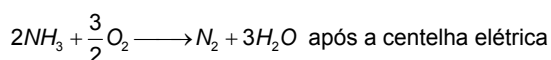
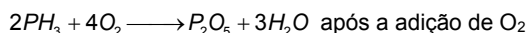
QUESTÃO 06

Um tubo vertical graduado, dotado de um êmbolo de peso não desprezível e sem atrito e de um dispositivo elétrico para produzir centelhamento, contém uma mistura gasosa composta de amônia (NH_3) e fosfina (PH_3) em equilíbrio térmico. Introduce-se, então, um volume de oxigênio gasoso que contém apenas a massa necessária para a oxidação estequiométrica dos reagentes presentes. Após a estabilização à temperatura original, o deslocamento do êmbolo indica um aumento de volume de 150 cm^3 . Provoca-se o centelhamento elétrico e, após o término da reação de combustão e o retorno à temperatura inicial, identifica-se um volume parcial de 20,0 cm^3 de nitrogênio gasoso. Considerando que os únicos produtos reacionais nitrogenado e fosforado são, respectivamente, nitrogênio gasoso e pentóxido de difósforo, determine o volume da mistura original, antes da introdução do O_2 .

Resolução

Inicialmente havia os gases NH_3 e PH_3 no recipiente. Após a adição de O_2 , há reação somente com o PH_3 , já que esse componente da mistura apresenta uma temperatura de auto ignição baixa. Assim, o aumento de volume de 150 cm^3 corresponde aos produtos formados nessa reação, a amônia e o oxigênio, que só vão reagir após a centelha elétrica.

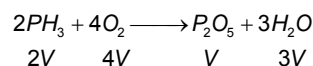
As reações que ocorrem são:



Sendo o volume parcial de N_2 de 20 cm^3 , mantendo a temperatura e a pressão constantes, temos que o volume de NH_3 na mistura é

diretamente proporcional ao de N_2 . Sendo a proporção estequiométrica de 2 NH_3 : 1 N_2 , temos que o volume de NH_3 é 40 cm^3 . Assim, pode-se determinar o volume de O_2 necessário para consumir todo NH_3 , também pela proporção estequiométrica: 1 N_2 : 1,5 O_2 , portanto o volume de O_2 é de 30 cm^3 .

Sendo 2V o volume de PH_3 , pela proporção estequiométrica, temos:



O acréscimo de volume de 150 cm^3 corresponde a: 4V ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$) e 30 cm^3 de O_2 que ainda irá reagir com NH_3 :

$$4V + 30 = 150 \Leftrightarrow V = 30 \text{ cm}^3$$

Assim, o volume de PH_3 é de 2V, ou seja, de 60 cm^3 , e o volume da mistura inicial é:

$$V_{\text{NH}_3} + V_{\text{PH}_3} = 40 + 60 \Leftrightarrow V_{\text{MISTURA}} = 100 \text{ cm}^3$$

***Obs:** Para a resolução desta questão foi considerado que o P_2O_5 está no estado gasoso nas condições do experimento, já que sua temperatura de fusão é de 340 $^\circ\text{C}$ e sublima a 360 $^\circ\text{C}$ (1atm). O aluno poderia considerar que esse composto é sólido nas condições do experimento, levando a uma segunda possibilidade para o cálculo do volume de PH_3 :

O acréscimo de volume de 150 cm^3 corresponderia a: 3V (H_2O formada na combustão do PH_3) e 30 cm^3 de O_2 que ainda irá reagir:

$$3V + 30 = 150 \Leftrightarrow V = 40 \text{ cm}^3$$

Assim, o volume de PH_3 seria de 2V, ou seja, de 80 cm^3 , e o volume da mistura inicial seria:

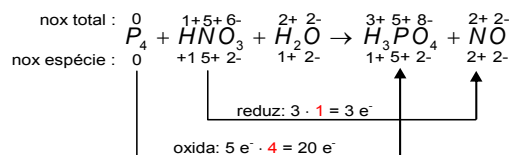
$$V_{\text{NH}_3} + V_{\text{PH}_3} = 40 + 80 \Leftrightarrow V_{\text{MISTURA}} = 120 \text{ cm}^3$$

QUESTÃO 07

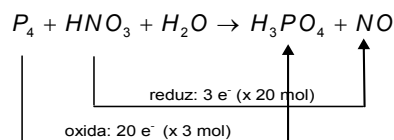
A reação de 124 g de fósforo branco com uma solução de ácido nítrico gera óxido nítrico e 98 g de ácido fosfórico. Sabendo que o rendimento da reação é 100%, determine o grau de pureza do fósforo.

Resolução

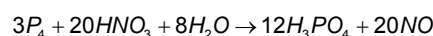
A reação que ocorre entre o fósforo branco (P_4) e o ácido nítrico (HNO_3) pode ser equacionada como:



Para fazer o balanceamento, é necessário notar que trata-se de uma reação de oxirredução. A água foi colocada nessa equação a fim de fechar o balanço de massa.



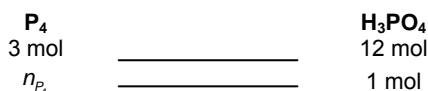
Desta forma, a reação balanceada seria a seguinte:



Como essas reações ocorrem em meio aquoso, a molécula de H_2O é adicionada para alcançar o balanceamento e realizar a estequiometria. O número de mols de H_3PO_4 formado pode ser calculado como:

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{98 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol}$$

A relação estequiométrica existente entre o P_4 e o H_3PO_4 é de 3 : 12, ou 1 : 4.



$$n_{P_4} = \frac{3}{12} = 0,25 \text{ mol}$$

$$m_{P_4} = 0,25 \text{ mol} \times 124 \text{ g/mol} \Rightarrow$$

$$m_{P_4} = 31 \text{ g}$$

Fazendo o cálculo da pureza do P_4 :

| | |
|-------|------|
| 124 g | 100% |
| 31 g | R |

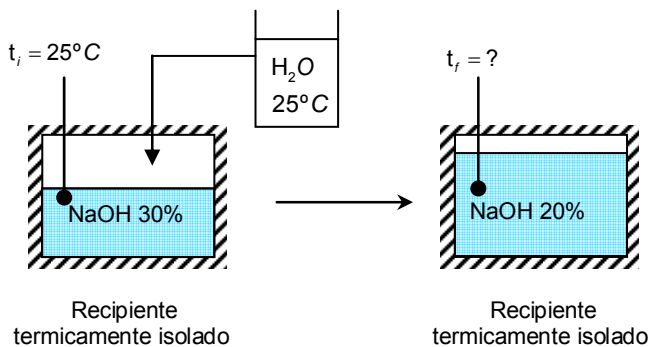
$$R = \frac{31 \cdot 100}{124} \Rightarrow \boxed{R = 25\%}$$

QUESTÃO 08

Considere um recipiente adiabático conforme a ilustração abaixo, no qual 1000 g de uma solução aquosa de NaOH, a 30% em massa, e a uma temperatura inicial $t_i = 25^\circ\text{C}$, são diluídos a 20% em massa, com água à mesma temperatura. Calcule a temperatura t_f da solução após a diluição.

Dados:

- Para o sistema NaOH – água a 25°C :
a 30% : $H = 104 \text{ J/g}$ de solução; $c_p = 3,54 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
a 20% : $H = 76 \text{ J/g}$ de solução; $c_p = 3,63 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
- Calor específico da água líquida: $c_p = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
- Estado de referência para entalpia: água líquida a 0°C



Resolução

Em 1000g de uma solução aquosa 30% em massa de NaOH, temos:

| | |
|------------------|------|
| 1000g de solução | 100% |
| x g de NaOH | 30% |

Logo $x = 300 \text{ g}$ de NaOH.

Na diluição, a solução ficou com uma nova concentração de 20% em massa de NaOH, logo temos a seguinte relação:

| | |
|----------------|------|
| x g de solução | 100% |
| 300 g de NaOH | 20% |

Logo $x = 1.500 \text{ g}$ de solução.

Como inicialmente havia 1.000g de solução e na situação final tem-se 1500g de solução, percebe-se que houve uma adição de 500g de água ($1.500\text{g} - 1.000\text{g} = 500\text{g}$ de água).

Como o processo é adiabático, podemos considerar a seguinte relação:

$$\Delta H + Q = 0$$

Para calcular o ΔH do processo, precisamos de 3 valores de entalpia:

$$H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}}, H_{\text{solução inicial}}, H_{\text{solução final}}$$

Calculando o $H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}}$:

$$H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}} - H_{\text{ref a } 0^\circ\text{C}} = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Obs.: como variação de entalpia é a quantidade de calor trocado a pressão constante, podemos utilizar a relação acima.

$$H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}} + 0 = 500\text{g} \times 4,18\text{J/g}^\circ\text{C} \times (25 - 0)^\circ\text{C} \Leftrightarrow$$

$$H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}} = 52250 \text{ J}$$

Calculando o $H_{\text{solução inicial}}$ e $H_{\text{solução final}}$:

$$H_{\text{solução inicial}} = 1000\text{g} \times 104\text{J/g} = 104000 \text{ J}$$

$$H_{\text{solução final}} = 1500\text{g} \times 76\text{J/g} = 114000 \text{ J}$$

Calculando o ΔH :

$$\Delta H = H_{\text{solução final}} - (H_{\text{solução inicial}} + H_{\text{água a } 25^\circ\text{C}}) \Leftrightarrow$$

$$\Delta H = 114000 - (104000 + 52250) = -42250 \text{ J}$$

Como $\Delta H + Q = 0$, temos que $Q = 42250 \text{ J}$ e:

$$Q = 1500 \text{ g} \times 3,63\text{J/g}^\circ\text{C} \times (T_f - 25)^\circ\text{C}$$

Igualando, temos:

$$42250 = 1500 \cdot 3,63 \cdot (T_f - 25)$$

Logo,

$$T_f = 32,8^\circ\text{C}$$

QUESTÃO 09

A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição, na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

Resolução

A adição de HBr é uma reação típica de alcenos e ocorre nos carbonos que fazem a dupla ligação. A adição Markovnikov ocorre com a ligação do H no carbono mais hidrogenado da dupla, e, consequentemente, o Br é adicionado ao carbono menos hidrogenado. Na adição anti-Markovnikov ocorre o inverso.

A adição de HBr ao propeno na ausência de peróxido (Markovnikov) e na presença de peróxido (anti-Markovnikov) ocorre segundo dois mecanismos distintos:

- Markovnikov: adição eletrofílica
- Anti-Markovnikov: adição radicalar

Nos dois casos a reação ocorre por um caminho que gera o intermediário (carbocátion ou radical) mais estável.

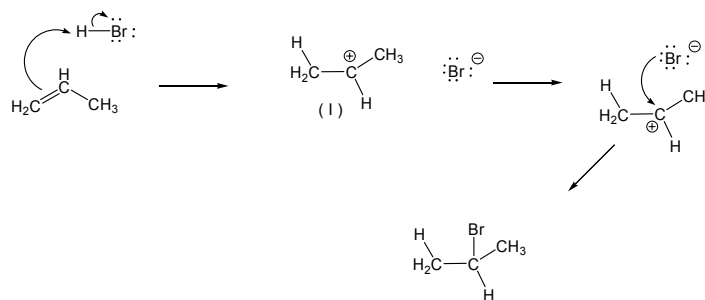
- Adição Markovnikov

A reação de adição eletrofílica ocorre em duas etapas:

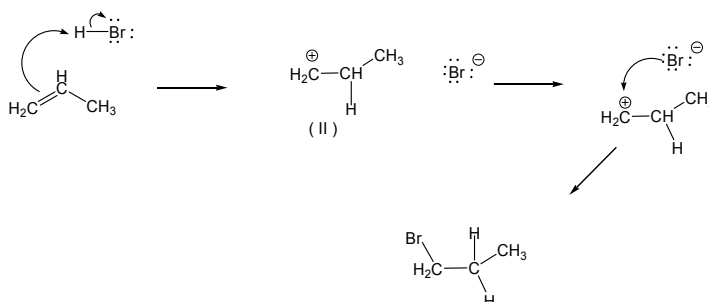
1ª etapa: adição de H ao carbono da dupla e formação do intermediário carbocátion (composto I no mecanismo A e composto II no mecanismo B).

2ª etapa: ataque do ânion Br^- sobre o carbocátion e formação do produto final.

Mecanismo A (Markovnikov):



Mecanismo B (anti-Markovnikov):

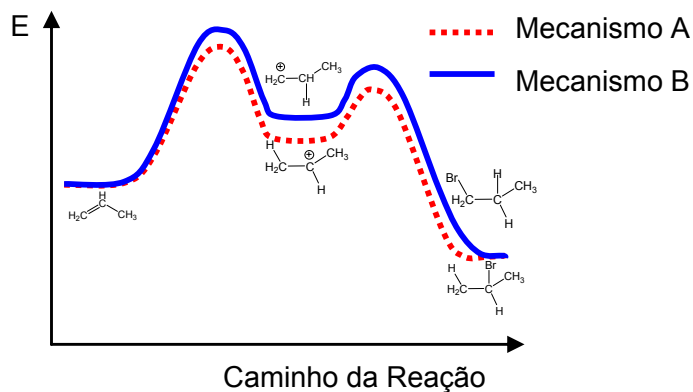


Nesse caso a reação ocorre pelo mecanismo A, pois gera um intermediário carbocátion secundário, enquanto que no mecanismo B, o carbocátion formado é primário.

A estabilidade dos carbocátions obedece a sequência abaixo:

Carbocátion terciário > Carbocátion secundário > Carbocátion primário

Quanto maior a estabilidade do intermediário, menor a energia de ativação da reação, assim, a adição de HBr na ausência de peróxido segue Markovnikov, com a adição de H ao carbono mais hidrogenado, como representado esquematicamente no gráfico a seguir.



- Adição anti-Markovnikov

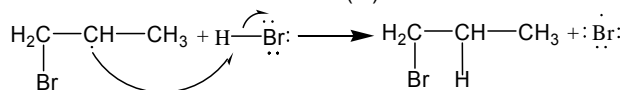
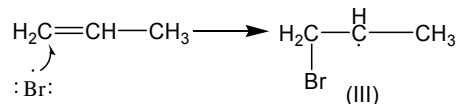
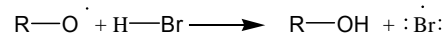
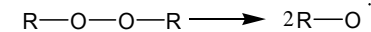
A reação de adição radicalar ocorre em três etapas:

1ª etapa: formação do radical a partir de um peróxido*

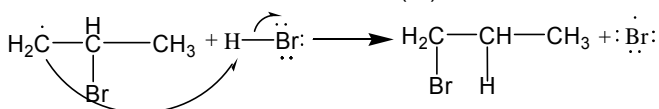
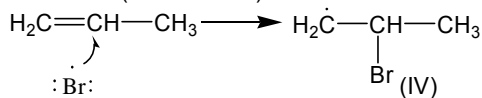
2ª etapa: ataque do bromo radicalar sobre o carbono da dupla ligação, com a formação de um radical orgânico secundário (composto III no mecanismo A e composto IV no mecanismo B).

3ª etapa: ataque do radical (III ou IV) sobre o HBr formando o produto final.

Mecanismo A (anti-Markovnikov):



Mecanismo B (Markovnikov):

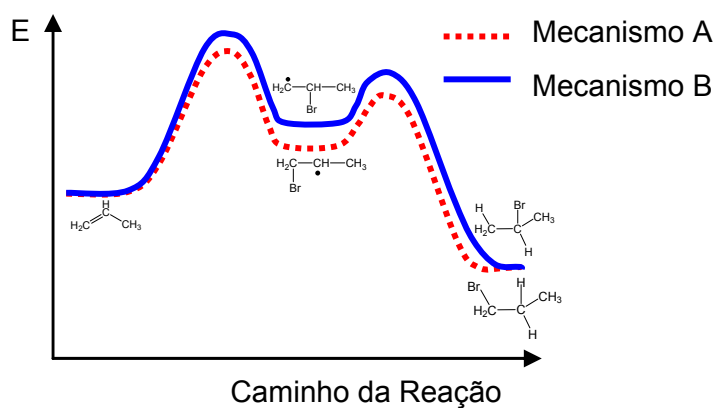


A reação ocorre pelo mecanismo A, pois há a formação de um radical mais estável (secundário no mecanismo A e primário no mecanismo B).

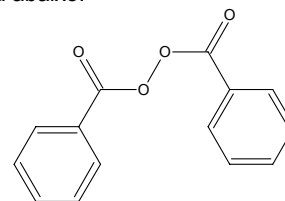
A estabilidade de radicais obedece a sequência abaixo:

Radical terciário > Radical secundário > Radical primário

Quanto maior a estabilidade do intermediário, menor a energia de ativação da reação, assim, a adição de HBr na presença de peróxido é anti-Markovnikov, com a adição de H ao carbono menos hidrogenado, como representado esquematicamente no gráfico a seguir.



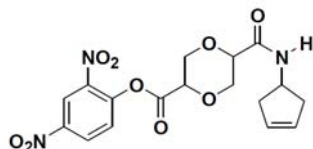
*um peróxido utilizado nessa reação é o peróxido de benzoíla, cuja estrutura é mostrada abaixo:



No mecanismo da adição anti-Markovnikov utilizou-se a representação simplificada R-O-O-R para esse composto.

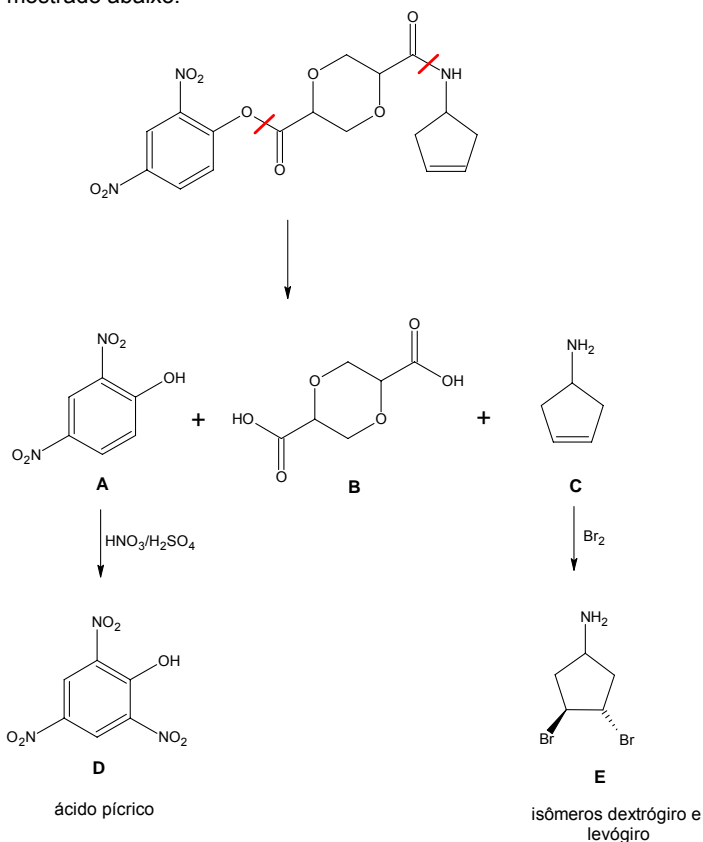
QUESTÃO 10

Dentre os produtos da reação de hidrólise total do composto abaixo, um reage com bromo em tetracloreto de carbono a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para gerar, como produto, uma mistura de dois isômeros; outro reage com ácido nítrico em presença de ácido sulfúrico, produzindo ácido pítrico. Com base nessas informações, determine as estruturas dos produtos de todas as reações mencionadas.



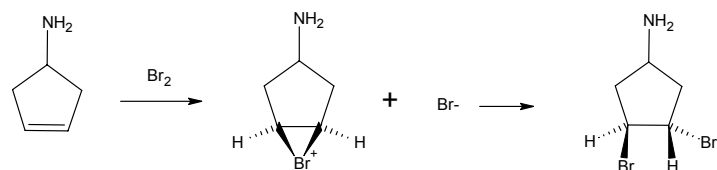
Resolução

A reação de hidrólise do composto dado ocorre nas funções éster e amida. Ocorre a quebra das ligações carbonila-oxigênio (éster) e carbonila-nitrogênio (amida), formando os compostos A, B e C, como mostrado abaixo:



O enunciado diz que um dos compostos formados reage com ácido nítrico, na presença de ácido sulfúrico, formando o ácido pítrico (composto D). A reação é uma substituição eletrofílica aromática, que ocorre com o composto A. A substituição ocorre no carbono orto em relação à hidroxila, que é um ligante orto/para dirigente.

O outro composto citado (composto C) sofre reação de adição eletrofílica com bromo em tetracloreto de carbono, a frio. A reação é mostrada abaixo:



Nessa reação ocorre a formação do isômero trans (o isômero cis não é obtido), e esse composto existe na forma de um par de enantiômeros (dextrógiro e levógiro).

Equipe desta resolução

Química

Fabiana Ocampos
Rafael Capobiango Timo Peixoto
Roberto Bineli Muterle
Tathiana de Almeida Guzellini
Thiago Inácio Barros Lopes

Revisão

Danilo José de Lima
Edson Vilela Gadbem
Fabiano Gonçalves Lopes
Marcelo Duarte Rodrigues Cecchino Zabani

Digitação, Diagramação e Publicação

Allan Moura
Eduardo Teixeira Akyiama