



SECRETARIA DE GESTÃO DE PESSOAS  
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PESSOAS  
COMISSÃO PERMANENTE DO VESTIBULAR

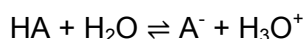
## Concurso Público Edital n. 062/DDP/2016

### Gabarito da Prova Dissertativa CAMPO DE CONHECIMENTO: Química

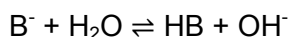
#### Questão 1

- a. A teoria de Brønsted-Löwry assume que ácidos são espécies doadoras de prótons ( $H^+$ ), ao passo que bases são definidas como espécies aceptoras de prótons. Dessa forma, reações ácido-base envolvem a troca de prótons entre espécies coexistentes em solução. A capacidade de uma espécie de atuar como base ou ácido é dependente da magnitude do caráter ácido ou básico dessa espécie e da espécie com a qual irá ocorrer a troca de prótons. Com essa definição, diversas espécies poderiam atuar como ácidos em um sistema e como bases em outros, dependendo da força relativa do caráter ácido ou básico da espécie com a qual reagiriam. Essas espécies são classificadas como anfóteras.

O requisito de troca de prótons entre espécies em uma mesma solução pressupõe, ainda, a existência de “pares conjugados” ácido-base, que se diferem pela quantidade de prótons ( $H^+$ ) quimicamente ligados à sua estrutura. Assim, um ácido, ao doar prótons, converte-se em sua base conjugada, e vice-versa. De maneira genérica, para um ácido fraco HA qualquer, pode-se estabelecer a seguinte reação:



Nesse exemplo, HA é um ácido conjugado da base  $A^-$ , ao passo que  $H_2O$  é classificada como base conjugada do ácido  $H_3O^+$ . Analogamente, para uma base fraca genérica  $B^-$  qualquer, pode-se estabelecer a seguinte reação:



Nesse caso, identifica-se a base  $B^-$  como conjugada do ácido HB, ao passo que  $H_2O$  é o ácido conjugado da base  $OH^-$ . Esse exemplo demonstra, ainda, o caráter anfótero da água, que atuará como ácido ou como base dependendo da força relativa da espécie com a qual haverá troca de prótons.

- b. A adição de uma solução de base forte a uma solução contendo um ácido fraco HA corresponde à adição de íons  $OH^-$  a essa solução, já que a base forte estará completamente dissociada em água. Antes da adição de base, a solução é formada essencialmente por HA, sua base conjugada  $A^-$  e íons  $H^+$  (ou  $H_3O^+$ ), provenientes da dissociação do ácido fraco HA ( $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ ). Com a adição das primeiras gotas da solução de base forte, os íons  $OH^-$  serão neutralizados pelos íons  $H_3O^+$  provenientes da dissociação do ácido fraco. Essa reação reduzirá a concentração de íons  $H_3O^+$  na solução, o que resultará no deslocamento do equilíbrio de dissociação do ácido HA e na produção de quantidades crescentes de  $A^-$ . No momento em que as quantidades de HA e de  $OH^-$  adicionadas à solução se tornarem estequiometricamente idênticas, todo o ácido HA inicialmente presente na solução será convertido em sua base conjugada  $A^-$ .

Assim, as espécies existentes na solução serão, além de  $A^-$ , traços de HA e de íons  $OH^-$ , ambos provenientes da dissociação da base  $A^-$  ( $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ ). Se a solução de base forte continuar sendo adicionada à mistura, a concentração de íons  $OH^-$  aumentará substancialmente e este se tornará a espécie predominante em solução, já que não haverá quantidade suficiente de ácido para neutralizar o excesso de base adicionada.

c. A quantidade inicial de ácido HA presente na solução é determinada por:

$$n = C V = (0,100) (50,0) = 5,00 \text{ mmol.}$$

Analogamente, a adição de 25,0 mL de solução de NaOH 0,100 mol  $L^{-1}$  corresponde a uma quantidade molar de 2,50 mmol, já que  $n = C V = (0,100) (25,0) = 2,50 \text{ mmol}$ . A base forte adicionada consumirá o ácido HA em igual proporção, o que significa que:

$$n_{HA} = n_{\text{inicial}} - n_{NaOH} = 5,00 - 2,50 = 2,50 \text{ mmol.}$$

Como a adição de NaOH à solução de HA converterá o ácido fraco em sua base conjugada  $A^-$ , assume-se que a quantidade de base fraca produzida na solução ( $n_A$ ) é  $n_A = n_{NaOH} = 2,50 \text{ mmol}$ . Estaria caracterizada, portanto, uma solução tampão, já que o ácido fraco HA e sua base conjugada  $A^-$  estariam presentes em concentrações idênticas na solução. Aplicando-se a equação de Henderson-Hasselbalch (que pode ser deduzida a partir da expressão da lei de ação das massas para HA), tem-se:

$$pH = pK_a + \log \frac{[base]}{[ácido]}$$

Como HA e  $A^-$  estão na mesma solução (e, portanto, no mesmo volume total), a equação assume o formato:

$$pH = pK_a + \log \frac{[n_A]}{[n_{HA}]}$$

Sabendo-se que  $pK_a = -\log K_a = -\log 1,00 \times 10^{-5} = 5,00$ , é possível inserir os valores das variáveis na equação:

$$pH = 5,00 + \log \frac{[2,50]}{[2,50]}$$

$$pH = 5,00$$

O pH da solução inicial de HA (antes da adição de NaOH) pode ser calculado pela expressão da constante de equilíbrio. Assume-se que:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Considerando-se que  $[A^-] \approx [H_3O^+]$  e que  $[HA] = c_{HA} - [A^-]$ , tem-se:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [A^-]}$$

Assume-se que a concentração de  $A^-$  é muito inferior à concentração analítica de HA em função da magnitude da constante de equilíbrio do ácido e da concentração de HA. Assim, a aproximação  $c_{HA} - [A^-] \approx c_{HA}$  é válida, e a equação resume-se a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}}$$

Portanto,

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} = \sqrt{(1,00 \times 10^{-5})(0,100)}$$

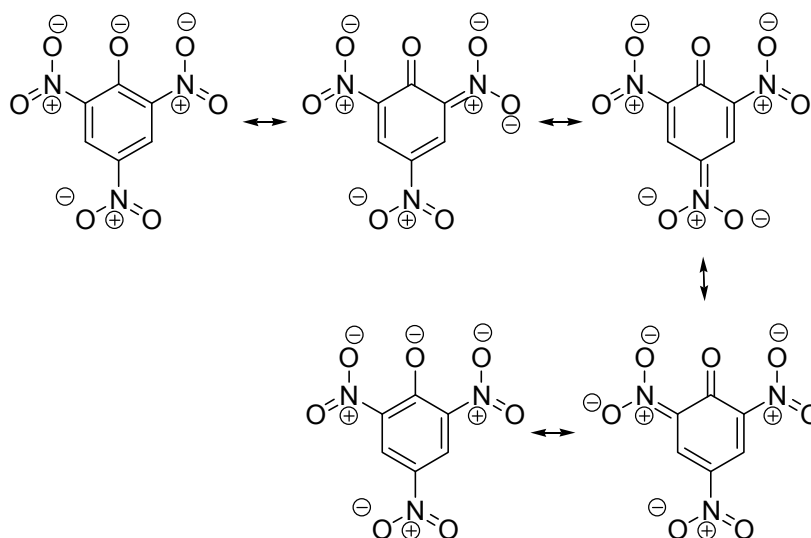
$$[H_3O^+] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Sabendo-se que  $\text{pH} = -\log [H_3O^+]$ , tem-se que o pH da solução inicial de HA é **3,00**.

A comparação do pH inicial da solução de HA com o pH obtido após a adição de NaOH sofre uma variação relativamente pequena em relação à quantidade de NaOH adicionada. Esse efeito é oriundo do fato de que a adição de NaOH induz a formação da base conjugada  $A^-$  do ácido HA e, portanto, estabelece-se um sistema tampão, que é capaz de neutralizar a adição de base.

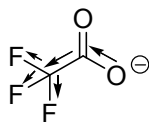
## Questão 2

- a. Comparando-se a acidez do ácido pícrico e do fenol observa-se, pelos valores de  $\text{pK}_a$ , que o ácido pícrico é um ácido mais forte que o fenol (aproximadamente  $10^{10}$  vezes) e que o ácido trifluoroacético é um ácido mais forte que o ácido acético (aproximadamente  $10^5$  vezes). Em ambos os casos, uma maior acidez é devida à maior estabilidade das respectivas bases conjugadas. No caso do ácido pícrico, a estabilidade de sua base conjugada se dá pela presença dos grupos nitro nas posições *orto* e *para* do anel aromático, em relação à hidroxila. Esses grupos atraem elétrons por **efeito mesomérico (ou de ressonância)**, ajudando na deslocalização da carga negativa do oxigênio do ânion fenolato, deixando a base mais estabilizada, conforme mostra a figura abaixo:



É possível observar nas formas canônicas que a carga negativa do oxigênio do fenolato é deslocalizada, sendo compartilhada com os átomos de oxigênio dos grupos nitro.

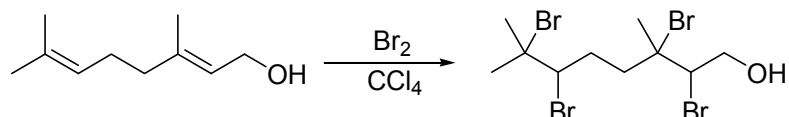
No caso do ácido trifluoroacético, a estabilidade de sua base conjugada se dá pela presença dos átomos de flúor ligados ao átomo de carbono  $\alpha$  ao grupo carboxila. Esses átomos, por serem muito eletronegativos, atraem elétrons por **efeito indutivo**, ajudando na deslocalização da carga negativa do oxigênio do ânion carboxilato, deixando a base mais estabilizada, conforme mostra a figura abaixo:



As setas indicam a polarização das ligações  $\sigma$  devido à presença dos átomos de flúor ligados ao átomo de carbono  $\alpha$ .

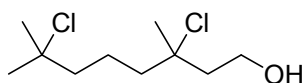
b.

I.



O  $\text{Br}_2$  é um líquido de coloração vermelha e sua solução em  $\text{CCl}_4$  apresenta coloração castanho avermelhado. A solução de geraniol em  $\text{CCl}_4$  é incolor, assim como a solução de 2,3,6,7-tetrabromo-3,7-dimetil-1-octanol em  $\text{CCl}_4$ . Ao se adicionar algumas gotas de solução de  $\text{Br}_2$  a uma solução de geraniol, o bromo é totalmente consumido na reação, obtendo-se uma mistura do geraniol e do produto halogenado, que resulta em uma solução incolor. Com a adição de excesso de solução de  $\text{Br}_2$ , todo o geraniol terá reagido e a solução adquirirá a coloração castanho avermelhado.

II. A estrutura do produto majoritário formado é:

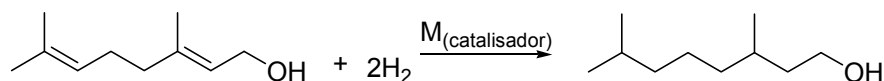


De acordo com a regra de Markovnikov, na adição de  $\text{HCl}$  a uma ligação dupla, o átomo de hidrogênio é adicionado ao átomo de carbono ligado ao maior número de átomos de hidrogênio (ou o átomo de cloro se liga ao átomo de carbono ligado ao menor número de átomos de hidrogênio).

Quando um alceno que não tem os mesmos substituintes ligados a seus átomos de carbono  $\text{sp}^2$  sofre uma reação de adição eletrofílica, o eletrófilo pode, em princípio, se adicionar aos dois átomos de carbono diferentes. Nesse caso, produto majoritário é aquele obtido pela adição do eletrófilo ao átomo de carbono que irá resultar na formação do carbocátion mais estável. A estabilidade do carbocátion aumenta com o aumento do número de substituintes alquila ligados ao átomo de carbono que possui carga positiva. Dessa forma, carbocátions terciários são mais estáveis que os secundários, que são mais estáveis que os primários.

No exemplo em questão, quando ocorre adição de  $\text{H}^+$  a cada uma das ligações duplas, ocorre a formação preferencial de carbocátions terciários. O ataque dos ânions cloreto aos átomos de carbono com carga positiva leva à formação do produto majoritário indicado.

III.



M = metal de transição.  
Exemplos: Rh, Pt, Pd, Pd/C, Ru

Trata-se de uma reação de adição na qual ocorre redução do geraniol.