

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022

Química

Prof. Thiago





Sumário

APRESENTAÇÃO DA AULA	4
HIDROCARBONETOS NAS PROVAS DO ITA	4
1. INTRODUÇÃO AOS MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS	4
1.1. Teorias Modernas Ácido-Base	4
1.1.1. Conceito Ácido-Base de Arrhenius Generalizado	4
1.1.2. Conceito Ácido-Base de Brønsted-Lowry	5
1.1.3. Ácidos mais fracos que a água	5
1.1.4. Conceito Ácido-Base de Lewis	6
1.2. Distribuição de Cargas nas Moléculas	7
1.2.1. Efeitos Indutivos	7
1.2.2. Efeito Ressonância	9
1.3. Cisão de Ligações	10
1.3.1. Cisão Homolítica	10
1.3.2. Cisão Heterolítica	10
2. ALCANOS	11
2.1. Propriedades Físicas	12
2.1.1. Calores de Combustão dos Alcanos	12
2.2. Análise Conformacional	14
2.3. Ciclanos	15
2.3.1. Estabilidade dos Ciclanos	15
2.3.2. Compostos Bicíclicos	16
2.4. Síntese de Alcanos e Ciclanos	19
2.4.1. Hidrogenação Catalítica	19
2.4.2. Redução de Álcoois com HI concentrado a quente	19
2.4.3. Síntese de Wurtz	19
2.4.4. Reação de Compostos de Grignard com Haletos de Alquila	20
2.4.5. Síntese de Kolbe	20
2.4.6. Síntese de Dumas	20
2.5. Reações de Alcanos	21
2.5.1. Substituição Radicalar	21
2.5.2. Abertura de Cadeia dos Ciclanos	22
2.5.3. Nitração e Sulfonação	23
2.5.4. Craqueamento	23
2.6. Fontes de Hidrocarbonetos	24
2.6.1. Petróleo	24
2.6.2. Carvão Mineral	24
3. HALETOS DE ALQUILA	27



3.1. Polaridade	27
3.2. Reações de Substituição Nucleofílica	28
3.2.1. Reações de Substituição Nucleofílica de 2ª Ordem (SN2)	29
3.2.2. Reações de Substituição Nucleofílica de 1ª Ordem (SN1)	29
3.3. Reações de Eliminação	31
3.3.1. Mecanismo E2	31
3.3.2. Competição entre Eliminação e Substituição Nucleofílica	32
3.3.3. Eliminação de X ₂ diante de metais	33
4. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	34
4.1. Gabarito	41
5. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	42

Apresentação da Aula

Os hidrocarbonetos são bastante importantes, pois fazem parte da constituição de muitos combustíveis, plásticos e óleos lubrificantes.

Hidrocarbonetos nas Provas do ITA

As questões de Química Orgânica, em especial de Reações Orgânicas, não são muito comuns no vestibular do ITA. Porém, dentre essas poucas questões de Química Orgânica, as questões de Hidrocarbonetos são as mais comuns.

1. Introdução aos Mecanismos de Reações Orgânicas

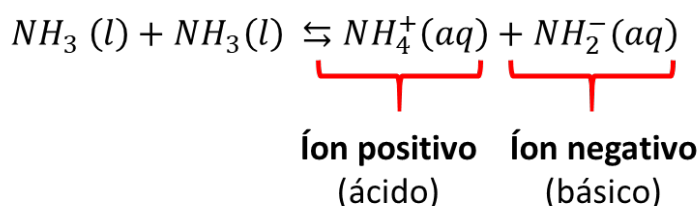
Na maior parte das Reações Orgânicas, não precisamos saber os mecanismos. Porém, em muitos casos, ter uma noção de como eles funcionam é interessantíssimo, pois ajuda bastante a você prever e entender os produtos de uma reação química.

1.1. Teorias Modernas Ácido-Base

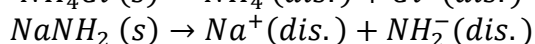
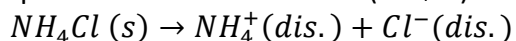
O grande problema da Teoria de Arrhenius é que ela se limita ao estudo de reações que acontecem em meio aquoso. Como na Química Orgânica, usamos uma grande variedade de solventes, é útil também conhecer outros conceitos que possam se aplicar fora do meio aquoso.

1.1.1. Conceito Ácido-Base de Arrhenius Generalizado

A auto-ionização não é uma característica exclusiva da água. Outras substâncias polares podem se ionizar. Considere o caso da amônia.



Considere as dissoluções dos compostos: cloreto de amônio (NH_4Cl) e a amida de sódio ($NaNH_2$).



Observe que o cloreto de amônio (NH_4Cl) libera como único cátion o íon NH_4^+ , que é o mesmo íon positivo liberado na auto-ionização da amônia. Por isso, o cloreto de amônio pode ser considerado um ácido em amônia.

Analogamente, a amida de sódio libera como único ânion o íon NH_2^- , que é o mesmo íon negativo liberado na auto-ionização da amônia. Por isso, a amida de sódio é considerada uma base em amônia.

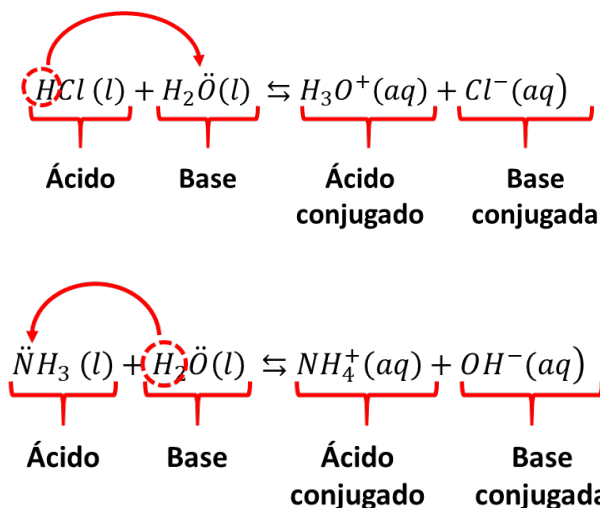
1.1.2. Conceito Ácido-Base de Brönsted-Lowry

Esse é um dos conceitos mais importantes que é utilizado em toda a Química Orgânica. Portanto, essa teoria requer um nível mais elevado de atenção de sua parte.



- **Ácido:** é uma espécie química doadora de prótons (H^+);
- **Base:** é uma espécie química portadora de pares de elétrons não-ligantes que pode, portanto, receber prótons (H^+).

O conceito de ácido-base de Brönsted-Lowry também pode ser aplicado para explicar a dissolução do ácido clorídrico (HCl) e da amônia (NH_3) em água.



Dois outros termos que precisamos conhecer quando lidamos com a Teoria de Brönsted-Lowry são:

- **Ácido Conjugado:** é o resultado da adição de H^+ à base. Podemos visualizar em uma reação, porém, é mais fácil você simplesmente considerar uma base recebendo genericamente um próton.
- **Base Conjugada:** é o resultado da perda de H^+ à base.

É importante destacar que a força do ácido está inversamente relacionada com a força de sua base conjugada. De modo que, quanto mais forte for o ácido, mais fraca será a sua respectiva base conjugada.

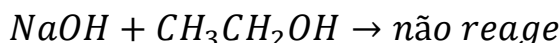
Lembre-se que, na Química, **força** está relacionada com a facilidade de reagir, opondo-se, portanto, à **estabilidade**.

O ácido clorídrico é um ácido forte em água, porque ele tem grande tendência a reagir, liberando o íon cloreto. Por sua vez, o íon cloreto (Cl^-) é uma base fraca, porque ela não reage em água, mas sim apresenta a tendência de permanecer como cloreto mesmo, formando vários compostos estáveis em solução aquosa, como o cloreto de sódio ($NaCl$).

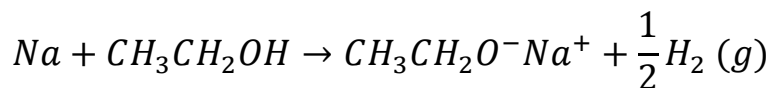
1.1.3. Ácidos mais fracos que a água

Na Química Orgânica, há várias categorias de substâncias que possuem propriedades ácidas, porém, apresentam um valor de **pKa** superior ao da água, portanto, são ácidos mais fracos que a água.

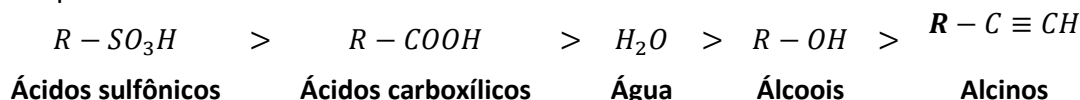
Esse conceito não cabe na Teoria de Arrhenius, porque esses ácidos não se dissociam na presença de água. Pelo mesmo motivo, eles não reagem com bases, nem mesmo as fortes. Por exemplo, o etanol ($pK_a = 16$).



Porém, o etanol é capaz de reagir com sódio metálico, formando um composto iônico – exatamente o etóxido de sódio.



Na Química Orgânica, podemos estabelecer a seguinte ordem de caráter ácido, destacando os ácidos mais importantes do nosso estudo.



Nas categorias de compostos acima representadas, **R-** representa um radical orgânico genérico, ou seja, o restante da molécula.

Como consequência da Teoria de Brönsted-Lowry, a relação entre as forças das bases conjugadas é inversa.



E esse é um dos grandes motivos para o interesse no estudo dos ácidos mais fortes que a água. Se o etanol é um ácido mais fraco que a água, isso significa que a sua correspondente base de Brönsted, que é o íon etóxido é uma base mais forte que o íon hidróxido (OH^-).

1.1.4. Conceito Ácido-Base de Lewis

Outro conceito chave na Química Orgânica é o conceito ácido-base de Lewis.



- **Ácido:** é uma espécie química que apresenta orbitais vazios, portanto, pode receber um par de elétrons por meio de uma ligação dativa;
- **Base:** é uma espécie química que apresenta pares de elétrons não-ligantes, portanto, pode doar um par de elétrons por meio de uma ligação dativa.

Um dos exemplos mais importantes de ácidos de Lewis é o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$). Como o alumínio pertence à família III-A (ou grupo 3), ele só pode formar 3 ligações, o que o faz possuir 6 elétrons na camada de valência.



O tricloreto de alumínio pode, portanto, receber elétrons. Examine, por exemplo a sua reação com uma molécula de NH_3 , que é ilustrada a seguir.

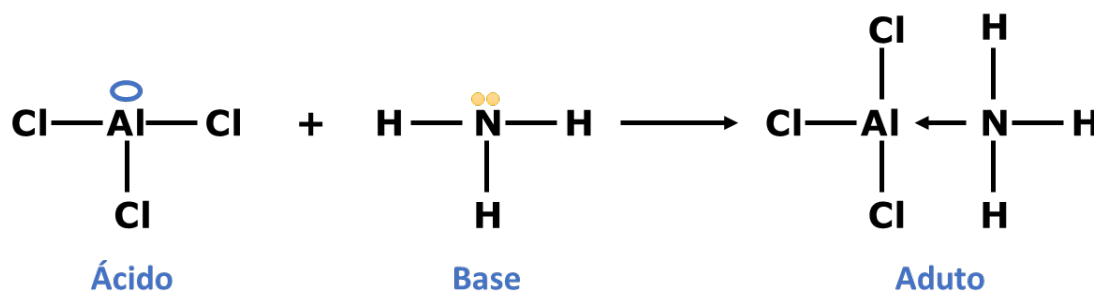


Figura 1: Reação Ácido-Base de Lewis

Em uma reação ácido-base de Lewis, o ácido recebe uma ligação dativa da base, formando um **aduto**.

1.2. Distribuição de Cargas nas Moléculas

Um ponto chave nas reações orgânicas é a distribuição de cargas nas moléculas. É bastante comum que as reações aconteçam entre a parte positiva de uma molécula com a parte negativa de outra, visto que elas se atraem.

1.2.1. Efeitos Indutivos

Os efeitos indutivos se originam da diferença de eletronegatividade entre os diversos elementos presentes na molécula.

- **Efeito Indutivo Removedor de Elétrons (+I):** quando um grupo bastante eletronegativo está adicionado na molécula, ele removerá os elétrons dos átomos a que está ligado.

Uma das primeiras consequências, que também aparece na Química Orgânica, é o aumento do caráter ácido.

Aumento dos Efeitos Indutivos sobre o Átomo Central

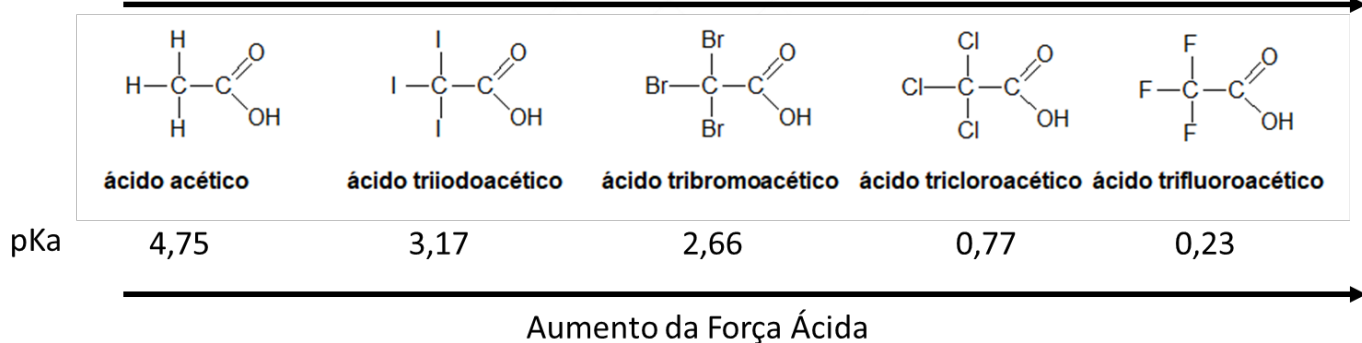


Figura 2: Força Ácida de Derivados do Ácido Acético

Os grupos removedores mais fortes são os grupos que apresentam um elemento bastante oxidado, como $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Mas também os halogênios e o oxigênio merecem destaque.

- **Efeito Indutivo Doador de Elétrons (-I):** alguns grupos apresentam a tendência de doar elétrons, notadamente os grupos derivados do nitrogênio em que ele ainda conserva o seu par de elétrons não ligantes ($\ddot{\text{N}}$) e os radicais alquila – derivados de hidrocarbonetos saturados.



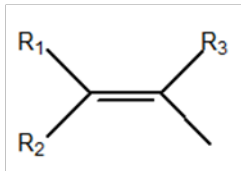
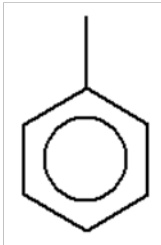
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="flex: 1; border-left: 2px solid blue; margin-left: 10px; position: relative;"> <div style="position: absolute; top: -10px; left: 50%; transform: translateX(-50%);">↑</div> <div style="position: absolute; bottom: -10px; left: 50%; transform: translateX(-50%); color: red;">↓</div> </div> <div style="flex: 1; text-align: center;"> <p>Doador</p> </div> </div>	Grupos Nitrogenados	$-\ddot{N}H_2, -\ddot{N}H-, -\ddot{N}-$
	Grupos Alquila	$-CH_3, -CH_2CH_3$
	Grupos Vinila	
	Hidrogênio	$-H$
	Oxigênio	$-O-, -OH$
	Grupos Fenila	
	Halogênios	$-I, -Br, -Cl$
Removedor	Grupos Altamente Oxidados	$-COOH, -F, -NO_2, -SO_3H$

Figura 3: Principais Grupos Doadores e Removedores de Elétrons

1.2.2. Efeito Ressonância

Como a ligação pi é deslocalizada, os elétrons podem se deslocar facilmente por meio de ligações pi.

O caso mais famoso de ressonância ocorre nos compostos que apresentam **ligações simples e duplas conjugadas** – ou seja, o sistema dupla-simples-dupla.

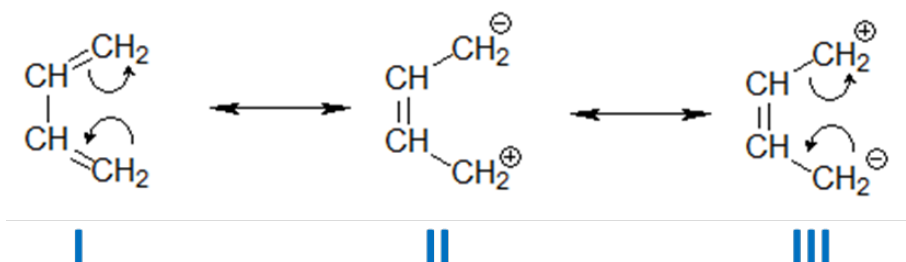


Figura 4: Estruturas de Ressonância no Buta-1,3-dieno

Outro caso importante de ligações simples e duplas conjugadas é o caso dos **compostos aromáticos**. O benzeno é um composto cíclico de seis carbonos sp^2 em que todas as ligações são intermediárias entre simples e dupla.

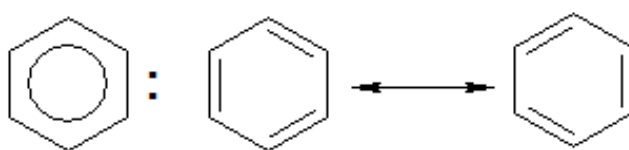


Figura 5: Ressonância no Benzeno

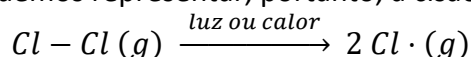
1.3. Cisão de Ligações

Na Química Orgânica, existem duas formas principais de se promover a quebra de ligações: a cisão homolítica e a heterolítica.

1.3.1. Cisão Homolítica

Como estudamos em Termoquímica, toda ligação química possui uma **energia de ligação**, que é a energia necessária para romper a ligação.

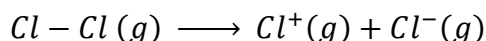
As principais fontes de energia que podem ser absorvidas por uma ligação química são: a radiação ultravioleta e o calor. Podemos representar, portanto, a cisão homolítica da seguinte forma.



Dessa forma, diante de luz ou calor, as ligações são quebradas, produzindo radicais livres. Isso contribui para as reações que seguem por mecanismo radicalar.

1.3.2. Cisão Heterolítica

Na cisão heterolítica, a ligação química é quebrada de modo desigual, produzindo dois íons: um cátion e um ânion.



A forma mais comum de promover a cisão heterolítica é com o uso de catalisadores do tipo ácidos de Lewis, como o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$). Observe que, como o tricloreto de alumínio é um ácido de Lewis, ele tem tendência a absorver um íon cloreto (Cl^-) para formar uma ligação dativa.

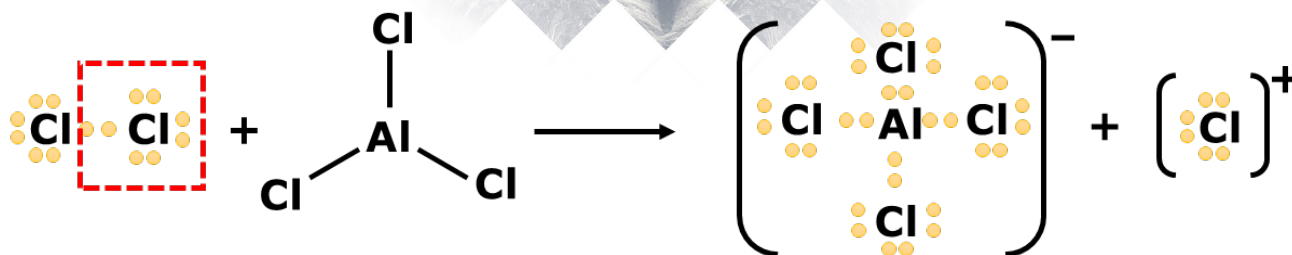
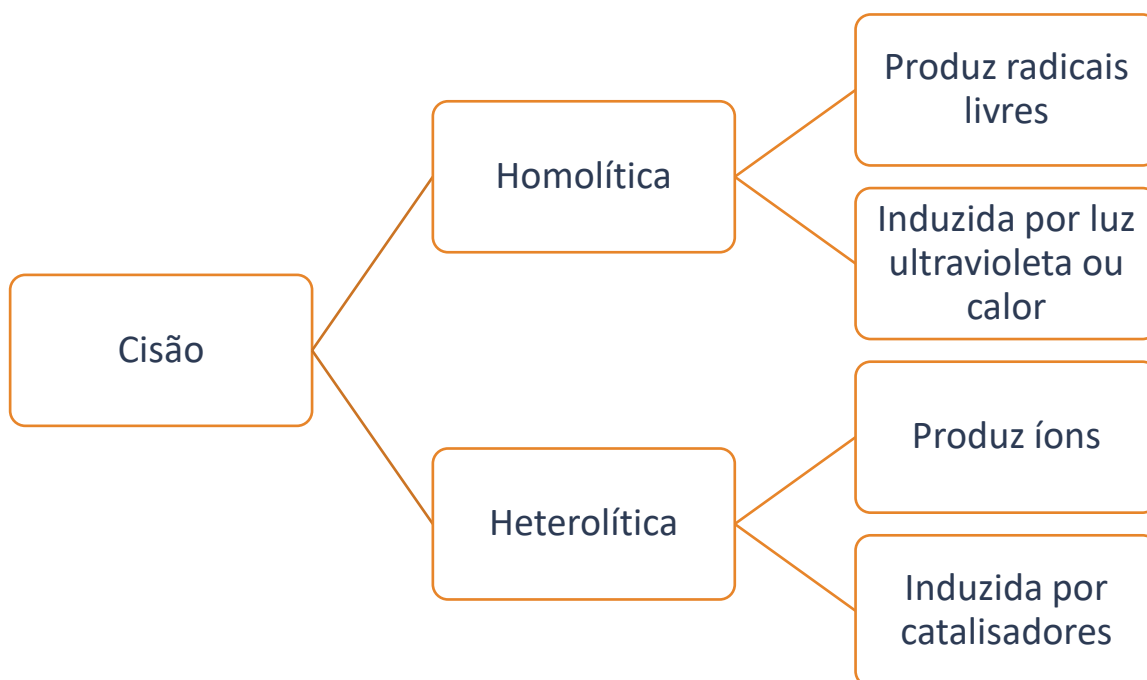


Figura 6: Cisão Heterolítica do Cl_2 induzida por AlCl_3

Dessa forma, é liberado um íon Cl^+ , que será utilizado em reações de mecanismo iônico.



2. Alcanos

Os hidrocarbonetos são os compostos que não apresentam nenhum grupo funcional, sendo constituídos apenas por carbono e hidrogênio. Os alcanos de cadeia aberta possuem fórmula molecular geral igual a $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

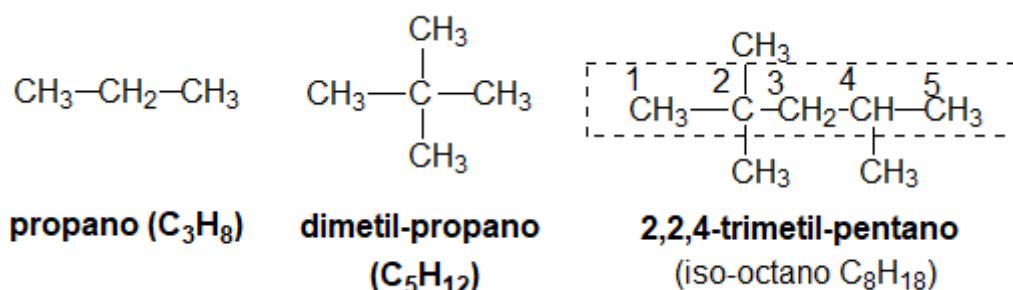


Figura 7: Exemplos de Alcanos

2.1. Propriedades Físicas

Os hidrocarbonetos normalmente apresentam baixos pontos de ebulição, sendo os primeiros gasosos. Os pontos de ebulição crescem de maneira regular com a massa atômica, como esperado. O mesmo comportamento não é observado para os pontos de ebulição.

Tabela 1: Pontos de Fusão e Ebulição dos Principais Hidrocarbonetos

Nome	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Estado Físico (25 °C, 1 atm)
Metano	CH ₄	-162	-182	Gás
Etano	C ₂ H ₆	-89	-183	Gás
Propano	C ₃ H ₈	-42	-188	Gás
Butano	C ₄ H ₁₀	0	-138	Gás
Pentano	C ₅ H ₁₂	36	-130	Líquido
Hexano	C ₆ H ₁₄	69	-95	Líquido
Heptano	C ₇ H ₁₆	98	-91	Líquido
Octano	C ₈ H ₁₈	126	-57	Líquido
Nonano	C ₉ H ₂₀	151	-54	Líquido
Decano	C ₁₀ H ₂₂	174	-30	Líquido
Icosano	C ₂₀ H ₄₂	343	37	Sólido

É importante destacar que os hidrocarbonetos de cadeia normal apresentam pontos de ebulição maior que os hidrocarbonetos ramificados.

Tabela 2: Temperatura de Ebulição dos Isômeros do pentano

Isômero	Temperatura de Ebulição (°C)
N-pentano	36,1
Metil-butano	27,7
Dimetil-propano	10

2.1.1. Calores de Combustão dos Alcanos

Na série homóloga dos alcanos de cadeia normal, observa-se que os calores de combustão formam uma progressão aritmética. Ou seja, a cada grupo CH₂ adicional, o calor de combustão aumenta aproximadamente 157,4 kcal/mol (ou 614 kJ).



1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Desenhe as fórmulas estruturais dos seguintes hidrocarbonetos.

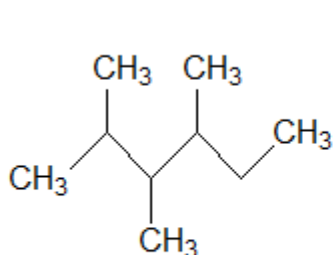
a) 2,3,4-trimetil-hexano

b) 4-etil-1-fenil-pentano.

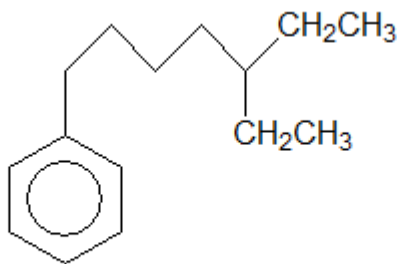
c) 4-metil-2-etil-hexano

Comentários

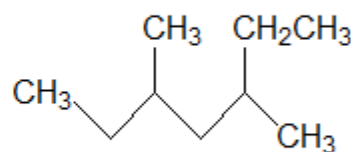
Seguem as fórmulas estruturais.



2,3,4-trimetil-hexano



4-etil-1-fenil-pentano



4-metil-2-etil-hexano

Gabarito: discursiva

2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine qual dos compostos apresenta maior temperatura de ebulição em cada par.

a) Pentano ou 2-metilbutano

b) Octano ou hexano

c) 2-metil-heptano ou 2,2,4-trimetilpentano

Comentários

Devemos nos lembrar que, quanto mais ramificado for o alceno, menor será o seu ponto de ebulição.

a) Os dois compostos são isômeros. Porém, o pentano apresenta cadeia normal, enquanto o 2-metil-butano apresenta cadeia ramificada. Portanto, o pentano apresenta maior temperatura de ebulição, haja vista que os compostos de cadeia normal apresentam maior temperatura de ebulição que os compostos de cadeia ramificada.

b) O octano apresenta 8 carbonos e o hexano apresenta apenas 6 carbonos. Quanto maior a cadeia carbônica, maior a temperatura de ebulição, portanto, o octano apresenta maior temperatura de ebulição que o hexano.

c) Os dois compostos são isômeros. Porém, o 2-metil-heptano apresenta uma única ramificação enquanto o 2,2,4-trimetil-pentano apresenta três ramificações. Portanto, o 2-metil-heptano apresenta maior temperatura de ebulição.

Gabarito: discursiva

2.2. Análise Conformacional

O etano é o alcano mais simples que apresenta diferentes conformações, sendo as principais as configurações alternada e eclipsada.

A Projeção de Newmann é uma forma interessante de visualizar as diferentes conformações de um hidrocarboneto. Para isso, olhamos a molécula na linha dos dois carbonos. Vamos assinalar os dois carbonos com 1 e 2 esses carbonos, de modo a facilitar o seu entendimento sobre como é traçada essa projeção.

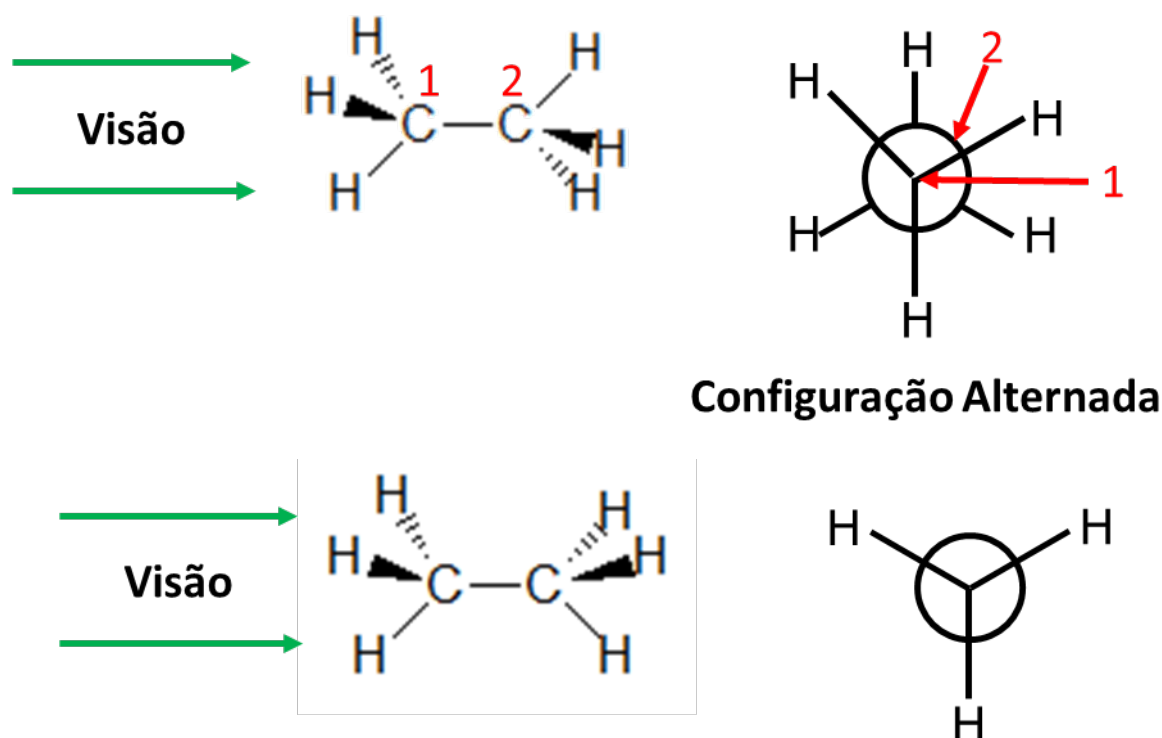


Figura 8: Configurações Alternada e Eclipsada

É importante destacar que as duas configurações são apenas representações diferentes do mesmo composto, porque a barreira energética para transformar uma forma na outra é muito baixa, pois requer apenas uma rotação em torno de uma ligação simples.

2.3. Ciclanos

Os ciclanos são os hidrocarbonetos saturados que apresentam, pelo menos um, ciclo na sua cadeia. A fórmula geral dos ciclanos com apenas um ciclo é C_nH_{2n} .

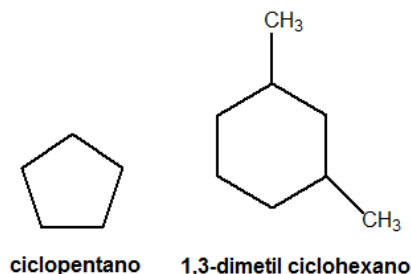


Figura 9: Exemplos de Ciclanos

2.3.1. Estabilidade dos Ciclanos

Um parâmetro importante para a estabilidade dos ciclanos é o **ângulo de ligação** entre os carbonos. Como já estudamos, o ângulo de ligação na hibridização sp^3 corresponde ao ângulo do tetraedro, que é $109,5^\circ$.

Nos ciclanos com até 5 carbonos, o anel é plano, portanto, o ângulo de ligação corresponde ao ângulo da figura geométrica formada pelos átomos de carbono.

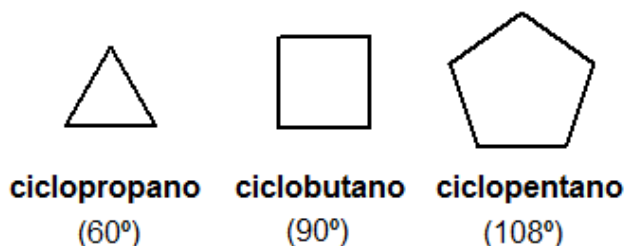


Figura 10: Ângulos de Ligação

A diferença entre o ângulo de ligação ideal e o ângulo de ligação real cria uma **tensão angular**. No ciclopentano, a tensão angular é mínima, já que o seu ângulo é muito próximo ângulo ideal de $109,5^\circ$.

Por outro lado, no caso do ciclobutano, já existe uma diferença considerável entre o ângulo ideal ($109,5^\circ$) e o ângulo real (90°). Por conta disso, esse ciclanos apresenta menor estabilidade e maior facilidade de reagir do que o ciclopentano.

A tensão angular é ainda mais intensa no caso do ciclopropano, porque a distância entre o ângulo real (60°) e o ângulo ideal ($109,5^\circ$) é muito grande.

Porém, nos ciclanos com maior número de carbonos, o anel não é plano. A molécula de cicloexano apresenta duas conformações: barco e cadeira, em que o ângulo de ligação é igual a $109,5^\circ$.

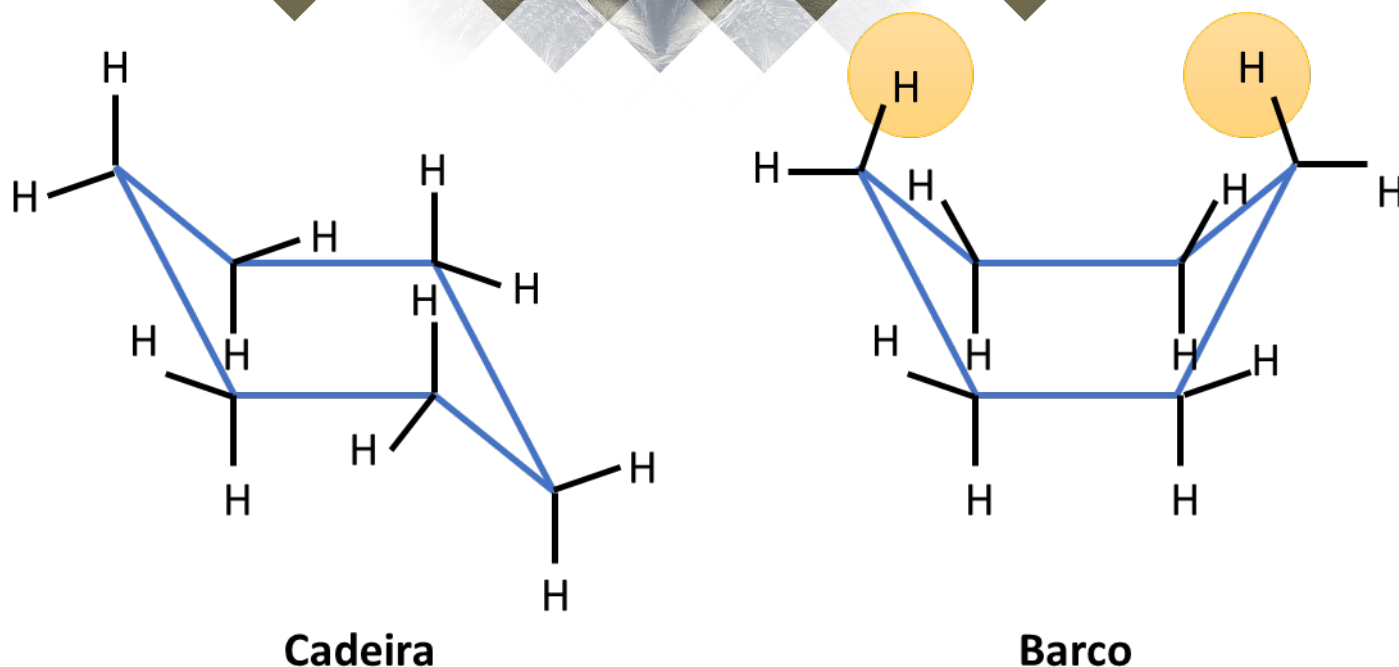


Figura 11: Conformações Cadeira e Barco do Cicloexano

A tensão angular dos alcanos é estimada experimentalmente pela comparação entre os seus calores de combustão. O cicloexano, por ser o ciclano mais estável, é tomado como referência.

Tabela 3: Calor de Combustão dos Ciclanos em kcal/mol

Tamanho do Anel	ΔH_{calc}^0 (kJ/mol)	ΔH_{exp}^0	Tensão por CH_2
3	-472.2	-499.8	9.2
4	-629.6	-655.9	6.6
5	-787.0	-793.5	1.3
6	-944.4	-944.4	0.0
7	-1101.8	-1108.2	0.9
8	-1259.2	-1269.2	1.3

Portanto, de maneira geral, os compostos cíclicos formados apenas por carbonos sp^3 formam apenas anéis de 5 ou 6 carbonos, que são os mais estáveis.

2.3.2. Compostos Bicíclicos

Os **alcanos bicíclicos**, também conhecidos como “biciclo-alcanos”, são formados por dois anéis fundidos ou em pontes. São exemplos:

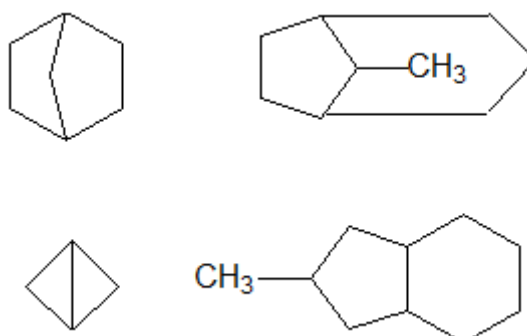


Figura 12: Exemplos de Alcanos Bicíclicos

Para nomear os alcanos bicíclicos, devemos observar as várias pontes que são formadas na sua estrutura. Sua nomenclatura utiliza o prefixo **biciclo-** e toma por base o alcano de cadeia aberta que seria formado por todos os átomos dos ciclos.

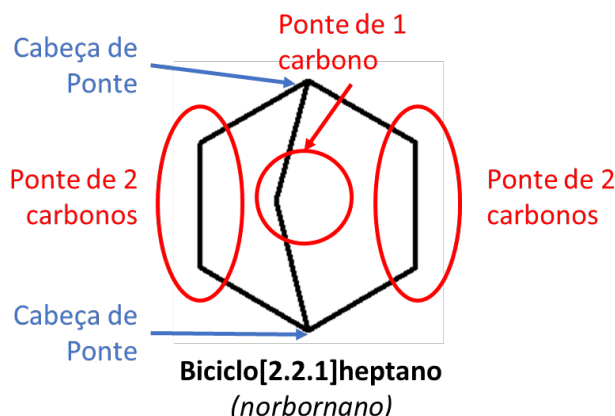


Figura 13: Pontes em um Carbono Bicíclico

O norbornano apresenta um biciclo de sete carbonos. Nesse composto, existem três pontes: duas de 2 carbonos e uma de 1 carbono. Por isso, utilizam-se os números [2.2.1].

Os dois carbonos denominados **cabeças de ponte** são os átomos **comuns a três pontes**. Por exemplo, no caso do bornano, podemos notar a existência de dois ciclos de seis carbonos. Os únicos átomos que pertencem simultaneamente aos três ciclos são os dois marcados com a seta azul.

Em alguns casos, o composto bicíclico apresenta radicais ligantes. Por isso, é sempre saber numerar a sua cadeia. A numeração deve sempre atribuir o número **1** a um carbono que seja cabeça de ponte e seguir pela maior ponte. Ao chegar ao outro cabeça de ponte, seguimos novamente pela segunda maior ponte. E, assim, sucessivamente. Observe que existem dois compostos possíveis com o nome metil-biciclo[2.2.1]heptano. Vejamos:

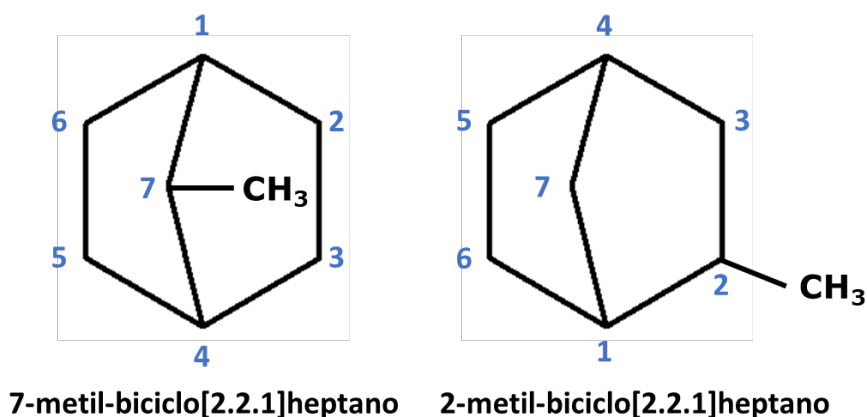


Figura 14: Isômeros do metil-biciclo[2.2.1]heptano

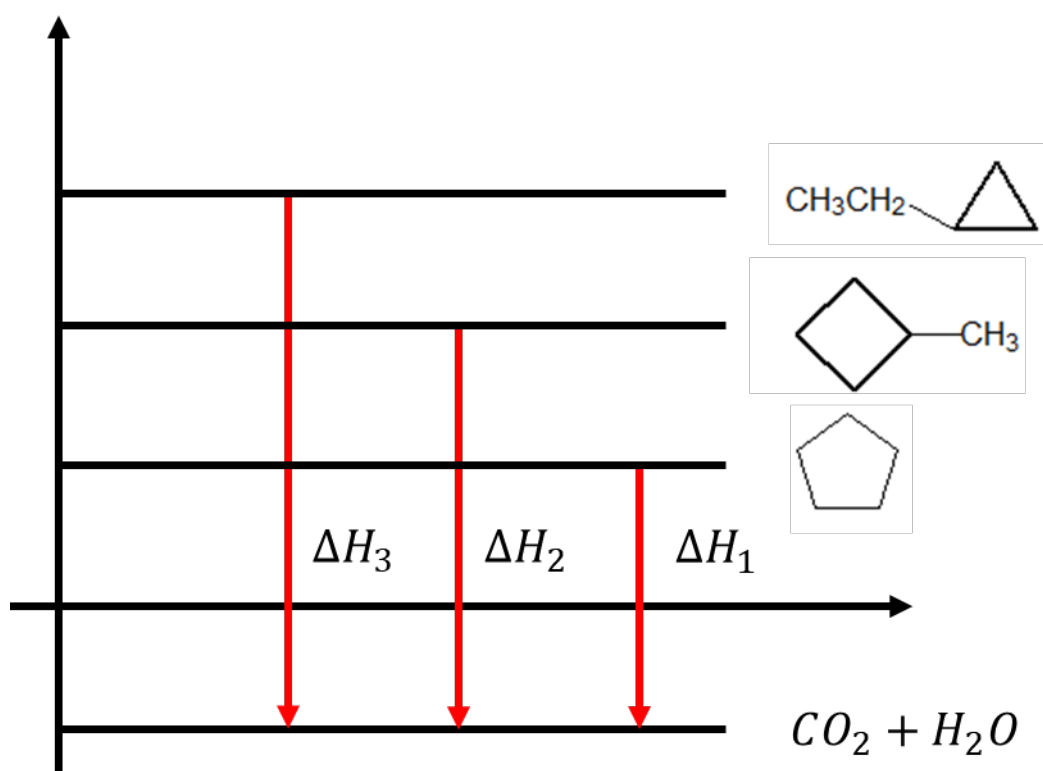


3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Organize por ordem crescente de valor absoluto do calor de combustão os seguintes alcanos: etil-ciclopropano, metil-butano e ciclopentano.

Comentários

Devemos observar que os ciclos com 5 carbonos são mais estáveis que os ciclos com 4 carbonos que são mais estáveis que os ciclos com 3 carbonos. Quanto mais estável for o composto, menor a sua energia.



O produto final da combustão é a mistura $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ tem energia menor que os reagentes. Portanto, todas as combustões são exotérmicas. Porém, note que a combustão do ciclopentano é menos exotérmica e a do etil-ciclopropano é mais exotérmica.

Portanto, a ordem solicitada é:

Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano

Gabarito: Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano

2.4. Síntese de Alcanos e Ciclanos

Vamos aprender os principais métodos de síntese de alcanos e ciclanos.

2.4.1. Hidrogenação Catalítica

Também conhecida como Método de Sabatier-Sanders, consiste em reagir um alceno com hidrogênio na presença de catalisador, que pode ser platina, paládio ou níquel.

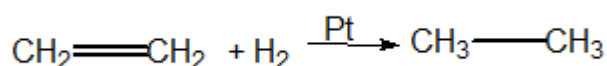


Figura 15: Hidrogenação Catalítica do Eteno

2.4.2. Redução de Álcoois com HI concentrado a quente

Também conhecido como Método de Berthelot, é um método bastante interessante. Convém observar que sempre se deve utilizar álcoois primários, ou seja, aqueles que possuem o grupo $-\text{OH}$ ligado a carbono primário, formando um grupo $-\text{CH}_2\text{OH}$.

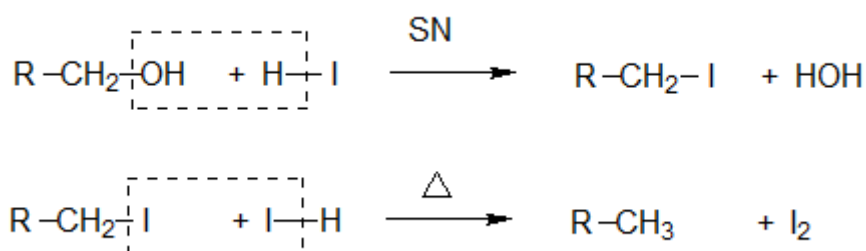


Figura 16: Síntese de Berthelot

2.4.3. Síntese de Wurtz

A Síntese de Wurtz é a reação de haletos de alquila com sódio metálico, em que é liberado o composto iônico NaX . A cadeia do haleto de alquila é duplicada, formando um alcano simétrico, de cadeia mais longa.

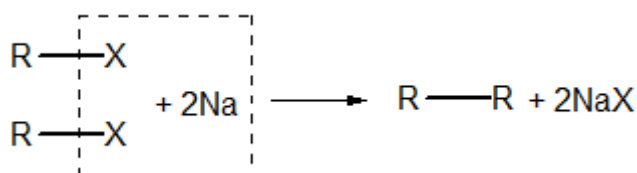


Figura 17: Síntese de Wurtz

Um caso de particular importância acontece quando um dos haletos é de arila.

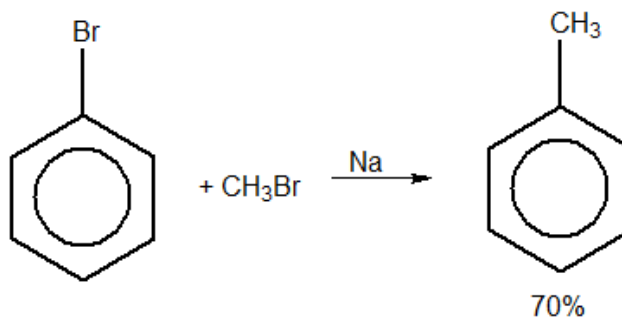
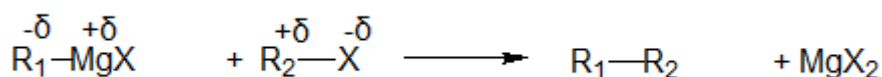


Figura 18: Aplicação da Síntese de Wurtz para o Tolueno

2.4.4. Reação de Compostos de Grignard com Haletos de Alquila

Nesse caso, as duas cadeias se unem. O haleto de alquila libera um carbocátion. Por outro lado, o Composto de Grignard libera um carbânion que reage como nucleófilo.



2.4.5. Síntese de Kolbe

A Síntese de Kolbe consiste na eletrólise de sais de cálcio de ácidos carboxílicos. Ocorre uma dupla descarboxilação com liberação de dióxido de carbono, e o restante das cadeias se unem.

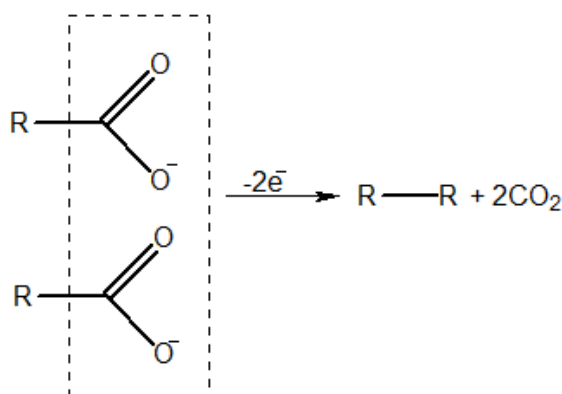


Figura 19: Esquema Geral da Síntese de Kolbe

2.4.6. Síntese de Dumas

Na Síntese de Dumas, um sal de ácido carboxílico reage com cal sodada – mistura entre hidróxido de sódio (NaOH) e cal virgem (CaO). Ela se baseia na grande reatividade do hidróxido de sódio (NaOH), que é uma base muito forte.

Por ser extremamente reativa, quando o hidróxido de sódio olha para a carboxila do sal, ele enxerga um grupo CO_2 , destacado em azul. Sendo assim, o NaOH é capaz de reagir com o grupo CO_2 presente na estrutura do sal orgânico formando um sal.

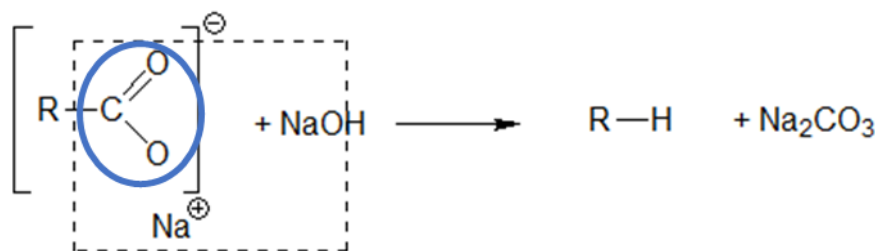


Figura 20: Esquema Geral da Síntese de Dumas

2.5. Reações de Alcanos

Os alcanos, de maneira geral, são pouco reativos. Normalmente, suas reações envolvem condições especiais.

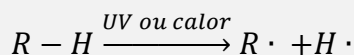
2.5.1. Substituição Radicalar

Na presença de radiação ultravioleta ou calor, os alcanos sofrem substituição radicalar. Normalmente, os reagentes empregados são **halogênios**. Essas condições enérgicas são necessárias, porque a reação segue um mecanismo por meio de radicais livres.



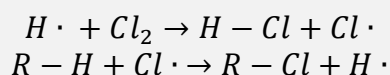
A halogenação de alcanos segue o mecanismo radicalar, que é muito importante de saber.

- **Etapas de Iniciação:** produção primária dos radicais a partir de moléculas. Essa é a única etapa que realmente requer a presença de ultra-violeta (ou de calor).



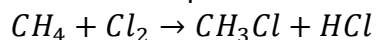
A necessidade de ultra-violeta nessa reação se justifica, porque ela consiste na quebra de uma ligação química, fenômeno que é sempre endotérmico. Vale lembrar que a radiação ultra-violeta é a mais energética de todas, portanto, é a mais efetiva para a quebra de ligações.

- **Etapas de Propagação:** É a reação entre um radical e uma molécula, produzindo novos radicais. Esses novos radicais podem atacar outras moléculas. Trata-se de um mecanismo em cadeia.

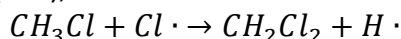


Observe que a segunda reação produz o radical livre que é necessário para a realização da primeira, e vice-versa. Por isso, as etapas de propagação se retro-alimentam.

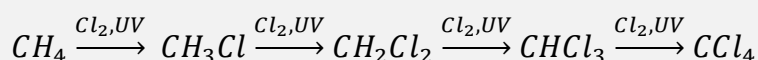
Outro ponto que devemos notar é que os radicais livres são espécies químicas **extremamente reativas**, portanto, não é possível ter controle algum sobre suas reações. Eles atacam a primeira molécula ou radical que encontrarem pela sua frente. Com isso, outras reações alternativas podem aparecer. Por exemplo, a monocloração do metano produz o cloreto de metila (CH_3Cl).



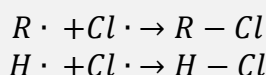
Porém, nada impede que um radical cloro ataque a molécula de cloreto de metila (CH_3Cl) em vez de atacar uma molécula de metano (CH_4), como ilustrado no mecanismo.



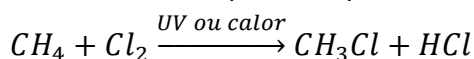
E, por conseguinte, a cloração do metano forma, na realidade, uma mistura de haletos.



- **Etapas de Terminação:** É a reação entre dois radicais formando uma molécula. Como essa etapa ocorre frequentemente, é necessária a presença constante de luz ou calor para que a reação radical continue progredindo.



A fim de facilitar a notação, é comum dizer que o subproduto da reação é uma molécula de HCl .



No entanto, a cloração do metano, na realidade, forma uma mistura de haletos.



2.5.2. Abertura de Cadeia dos Ciclanos

Mas, além disso, os ciclanos menores podem sofrer reações de adição por meio da **quebra do ciclo**. A **tensão angular** é um fator que exerce importante influência nessas reações.

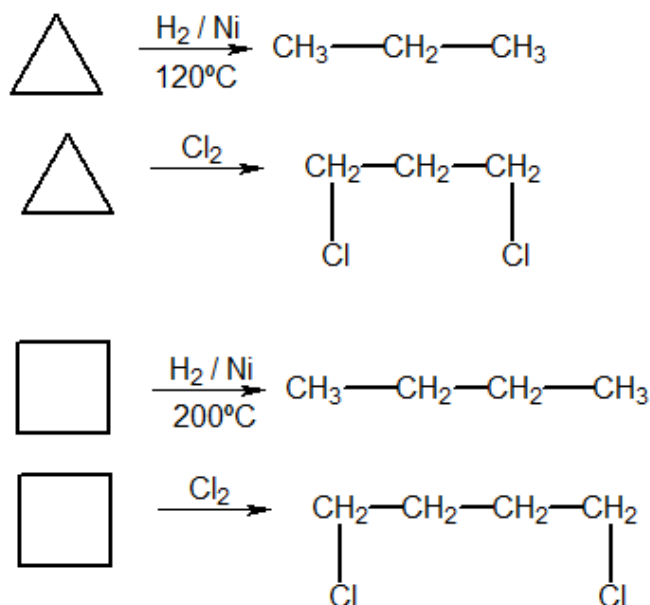


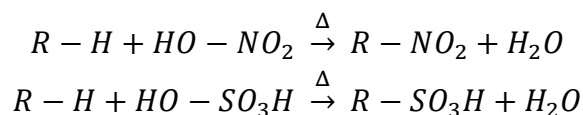
Figura 21: Quebras de Cadeia em Ciclanos de Cadeia Curta

Porém, o ciclopentano e o ciclohexano, em geral, reagem apenas por substituição radicalar na presença de ultra-violeta ou calor, exatamente como os alcanos de cadeia aberta.

2.5.3. Nitração e Sulfonação

Embora os reagentes mais conhecidos das reações de substituição radicalar em alcanos sejam os halogênios, o ácido nítrico (HNO_3) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) também podem reagir da mesma maneira.

Essas reações somente ocorrem a elevadas temperaturas e com os ácidos nítrico ou sulfúrico bastante concentrados.



2.5.4. Craqueamento

O craqueamento é um processo muito utilizado no **refino de petróleo**. Nessa reação, um alcano de cadeia longa é quebrado em um alcano de cadeia menor e um alceno.

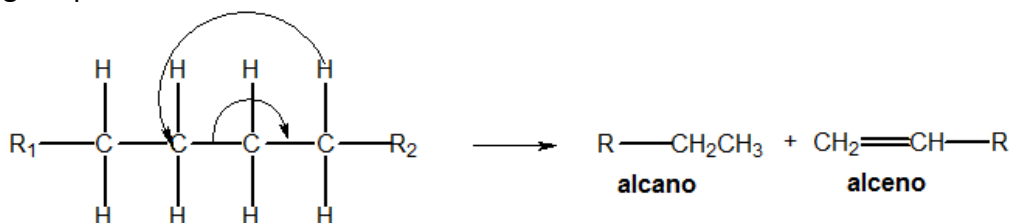


Figura 22: Craqueamento

Existem dois mecanismos de craqueamento:

- **Craqueamento Radicalar:** induzido por ultravioleta, segue um mecanismo radicalar;

- **Craqueamento Heterolítico:** induzido por catalisadores, segue um mecanismo iônico.

2.6. Fontes de Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são bastante importantes, pois dão origem a um grande número de produtos industriais, entre os quais podemos citar.

2.6.1. Petróleo

O petróleo é uma das mais importantes fontes de hidrocarbonetos.

No seu processo de refinação, uma das etapas mais importantes é a destilação do petróleo cru. A destilação se baseia na diferença de volatilidade entre os seus diferentes componentes. Os componentes mais voláteis ficam vão para o topo da coluna de destilação, enquanto que os menos voláteis afundam.

Tabela 4: Diferentes Misturas que podem ser obtidas a partir do Petróleo

Fração	Temperatura de Destilação	Número de Carbonos
Gás de petróleo	Até 40 °C	1 a 5
Gasolina	40 a 180 °C	6 a 10
Querosene	180 a 230 °C	11 a 12
Óleo diesel	230 a 300 °C	13 a 17
Óleos combustíveis	300 a 400 °C	18 a 25
Óleos lubrificantes	400 a 520°C	26 a 38

2.6.2. Carvão Mineral

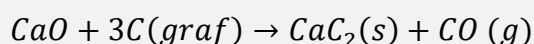
O carvão mineral é uma das principais fontes de carbono. Porém, ao contrário do que acontece no petróleo, não se encontram hidrocarbonetos, mas principalmente o carbono puro, normalmente na forma alotrópica **grafite**.

Os tipos de carvão mineral podem ser memorizados pelo mnemônio TeLHA.

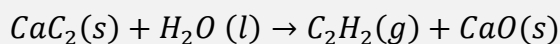
Tabela 5: Tipos de Carvão Mineral

Fração	Teor de Carbono
Turfa	50% a 60%
Linhito	60% a 75%
Hulha	70% a 90%
Antracito	92% a 98%

Os hidrocarbonetos podem ser produzidos a partir do carbono grafite. A reação mais conhecida é a reação do carvão com a cal virgem, produzindo **carbeto de cálcio**.



O carbeto de cálcio libera acetileno (C_2H_2) quando hidratado.



4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine todos os alcanos que possuem massa molar de 58 g/mol.

Comentários

Os alcanos possuem fórmula molecular $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Sendo assim, a massa molar dos alcanos é:

$$M = n \cdot 12 + (2n + 2) \cdot 1 = 12n + 2n + 2 = 14n + 2$$

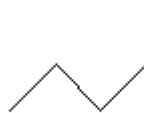
Como a massa molar foi igual a 58 g/mol, podemos obter a fórmula molecular dos alcanos em estudo.

$$M = 14 \cdot n + 2 = 58$$

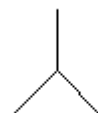
$$14n = 58 - 2 = 56$$

$$\therefore n = \frac{56}{14} = 4$$

Dessa maneira, a fórmula molecular do alcano é C_4H_{10} . Com essa fórmula, existe o composto de cadeia normal (butano) e o único composto ramificado é o metil-propano.



butano



metil-propano

Gabarito: discursiva

5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Com base nas suas respostas ao item anterior, determine, se existir, o nome e a fórmula estrutural do menor alcano que apresenta:

a) Isomeria Geométrica

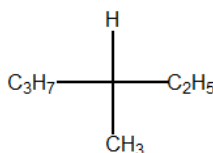
b) Isomeria Óptica

c) Isomeria Óptica com um mesocomposto opticamente inativo.

Comentários

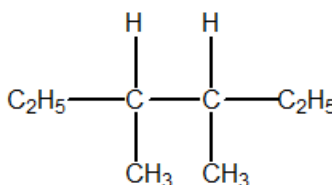
a) Os alcanos não apresentam isomeria geométrica devido à liberdade de rotação em torno de todas as ligações carbono-carbono.

b) Para apresentar isomeria óptica, o alcano deve ter um carbono quiral.



3-metil hexano

c) Para apresentar também um mesocomposto opticamente inativo, deve ter dois carbonos quirais iguais.



3,4-dimetil hexano

Gabarito: discursiva

6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

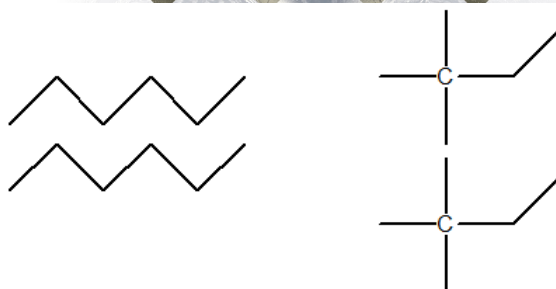
Assinale a alternativa que contém o alcano que apresenta maior temperatura de ebulição:

- a) N-hexano
- b) 2-metil-pentano
- c) 2,2-dimetil-butano
- d) 2,3-dimetil-butano
- e) Todos apresentam a mesma temperatura de ebulição.

Comentários

Como todos os alcanos são isômeros, o de cadeia normal apresenta maior temperatura de ebulição.

Quando a cadeia é normal, toda a molécula pode interagir com moléculas vizinhas. Por outro lado, a ramificação dificulta a interação dos carbonos terciários com moléculas vizinhas e, mais ainda, se ele for quaternário, como ilustra a figura a seguir.



Gabarito: A

3. Haletos de Alquila

Os haletos de alquila são compostos formados por halogênios ligados a radicais alquila. São representados genericamente por $R - X$. Alguns exemplos são mostrados na Figura 23. São, de maneira geral, compostos apolares e pouco solúveis em água.

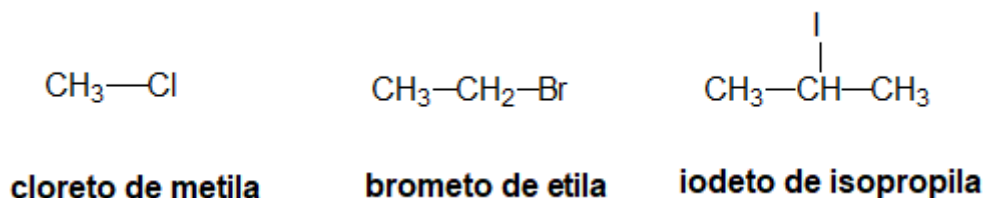


Figura 23: Exemplos de Haletos de Alquila

3.1. Polaridade

A polaridade é uma importante propriedade das substâncias orgânicas, pois exerce influência tanto na temperatura de ebulição como na solubilidade em água.

De maneira geral, o principal fator que influencia a temperatura de ebulição de haletos de alquila é a massa.

Porém, como mostrado na Tabela 6, o efeito da polaridade pode ser bem visualizado em relação à solubilidade em água dos compostos. O diclorometano (CH_2Cl_2) é o mais solúvel, por ser mais polar que os demais.

Tabela 6: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Clorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Massa	Temperatura de Ebulição (°C)	Solubilidade em Água
CH_4	0	16	-161,5	35 mg/ L
CH_3Cl	1	50,5	-24,2	5,3 g/ L
CH_2Cl_2	1,17	85	39,6	13 g/ L
CHCl_3	1	119,5	61,2	8 g/L
CCl_4	0	154	76,7	0,8 g/L

O fluorometano (CH_3F) e o trifluorometano (CHF_3) possuem polaridades aproximadamente iguais. Porém, como o CHF_3 é mais pesado, ele deve apresentar um ponto de ebulição ligeiramente maior.

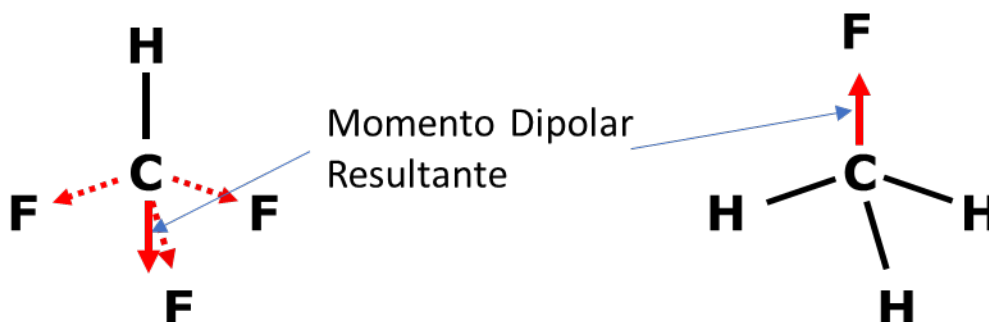


Figura 24: Polaridade no CH_3F e no CHF_3

Tanto o fluorometano (CH_3F) como o trifluorometano (CHF_3) são mais polares que o metano (CH_4) e o tetrafluorometano (CF_4), portanto, os dois polares (CH_3F e CHF_3) devem apresentar pontos de ebulição maiores que os dois apolares (CH_4 e CF_4). Vejamos dados reais na Tabela 7 a fim de verificar a tese desenvolvida nessa Seção.

Tabela 7: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Fluorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Temperatura de Ebulição ($^{\circ}\text{C}$)
CH_4	0	-161,5
CH_3F	1	-78,2
CH_2F_2	1,17	-51,6
CHF_3	1	-82,1
CF_4	0	-128

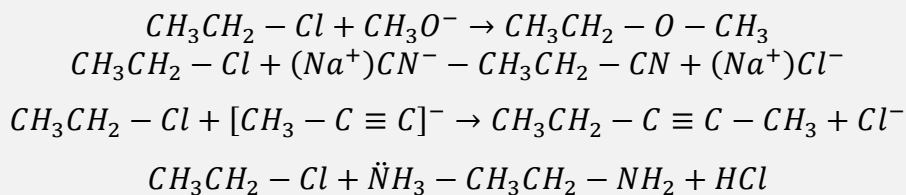
3.2. Reações de Substituição Nucleofílica

As reações de substituição nucleofílica (SN) são características de **haletos de alquila**, porém, também podem acontecer com outras funções, como os álcoois.



Figura 25: Esquema Geral das Substituições Nucleofílicas

O grande interesse por esse tipo de reação é que elas permitem sintetizar um grande número de grupos funcionais. Na hora de escrever os produtos de uma reação de substituição nucleofílica, devemos atentar para o fato de que o átomo que vai se ligar ao carbono do substrato é o átomo que possui a carga negativa. Vejamos um exemplo:



3.2.1. Reações de Substituição Nucleofílica de 2ª Ordem (SN2)

Ocorre em uma única etapa com o choque direto do nucleófilo com o substrato. Nesse choque, o nucleófilo sempre vai entrar pelo lado oposto do grupo abandonador, porque a região do grupo abandonador tem uma densidade de carga negativa.

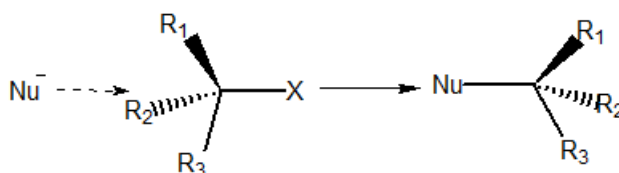


Figura 26: Reação SN2

Como a reação SN2 é elementar, a lei de velocidade depende das concentrações dos dois reagentes: tanto o substrato (RX) como o nucleófilo.

$$v = k[RX][Nu^-]$$

O resultado disso é denominado **Inversão de Walden**. Se o carbono a que está ligado o grupo X for quiral, ele sofrerá **inversão total de configuração**, fenômeno ilustrado na Figura 27.

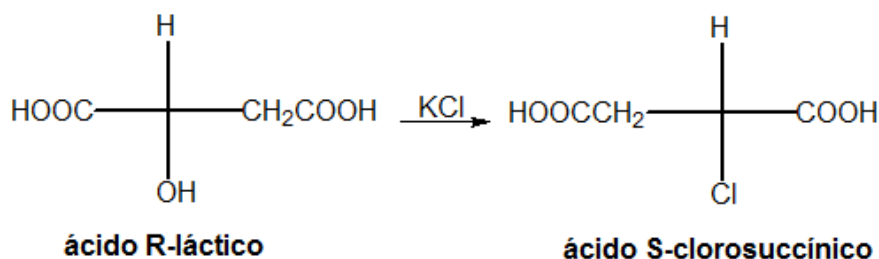


Figura 27: Inversão de Walden

3.2.2. Reações de Substituição Nucleofílica de 1ª Ordem (SN1)

Essa reação ocorre em duas etapas, envolvendo a formação de um carbocátion.

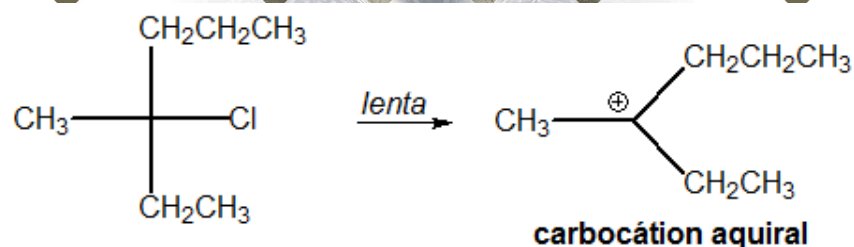


Figura 28: Formação do Carbocátion Aquiral nas Reações SN1

O carbocátion é uma molécula plana, já que o seu carbono central tem hibridização sp^2 . Por ser plano, ele é necessariamente aquiral, portanto, ele vai reagir formando uma mistura racêmica. Portanto, as reações SN1 ocorrem com **racemização**.

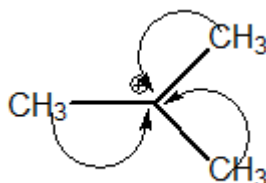
Um fator decisivo sobre por qual mecanismo deve seguir a substituição nucleofílica (SN1 ou SN2) é o tipo de haleto utilizado como substrato.

No caso do mecanismo SN1, a estabilidade do carbocátion é um fator-chave para a ocorrência da reação. Por isso, é natural a seguinte pergunta.

Qual dos carbocátions deve ser mais estável: Os primários, secundários ou terciários?

Os carbocátions terciários devem ser mais estáveis, porque apresentam três grupos alquila doadores de elétrons ligados ao carbono de carga positiva. Isso possibilita uma melhor distribuição da carga.

Tome, por exemplo, o carbocátion $C(CH_3)_3^+$.



Vamos sintetizar as diferenças entre os dois mecanismos a seguir.



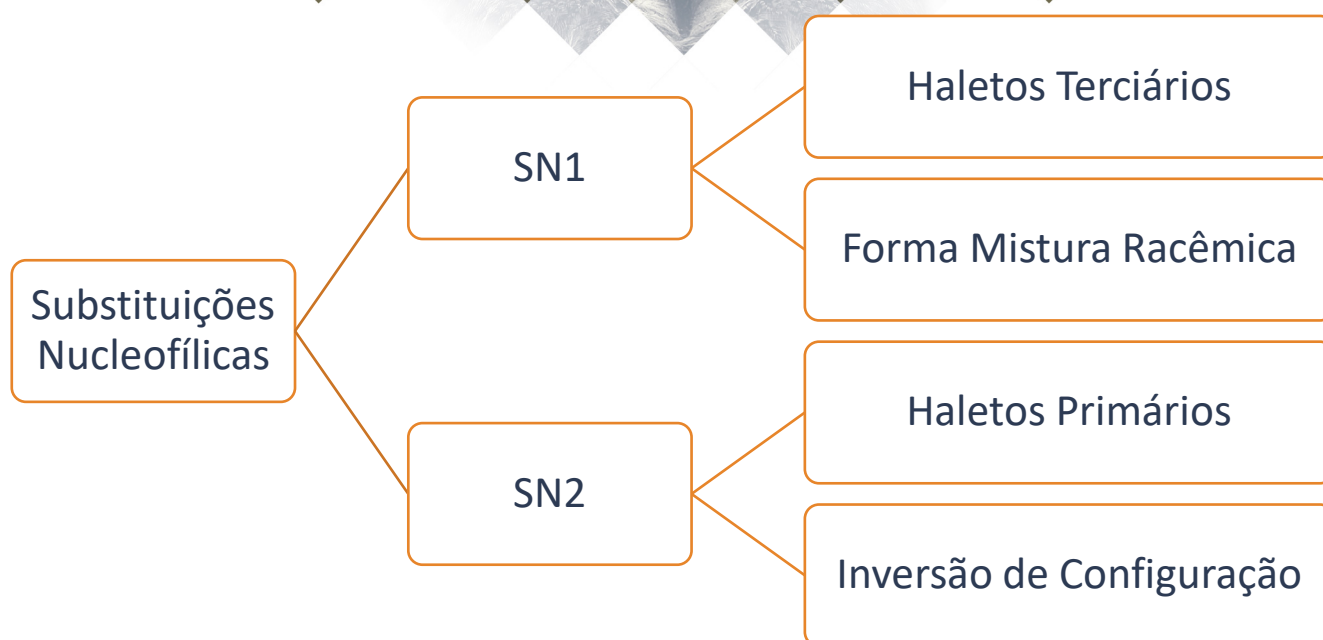


Figura 29: Comparação entre os Mecanismos SN1 e SN2

3.3. Reações de Eliminação

As reações de eliminação E2 são classificadas como **eliminação de HX**. São catalisadas por uma base de Brønsted-Lowry.

3.3.1. Mecanismo E2

O mecanismo E2 acontece em uma única etapa.

O efeito indutivo se propaga, de modo que o carbono central retira elétrons do carbono vizinho (também chamado **carbono alfa**) que retira elétrons do hidrogênio a ele ligado – também chamado de **hidrogênio alfa**.

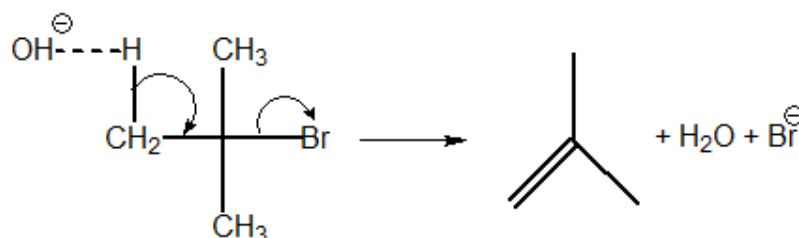


Figura 30: Reação de Eliminação E2

É importante destacar que **a eliminação de HX ocorre sempre pelo hidrogênio alfa**. Não existe a possibilidade de eliminar um hidrogênio que não seja o vizinho. Vejamos exemplos:

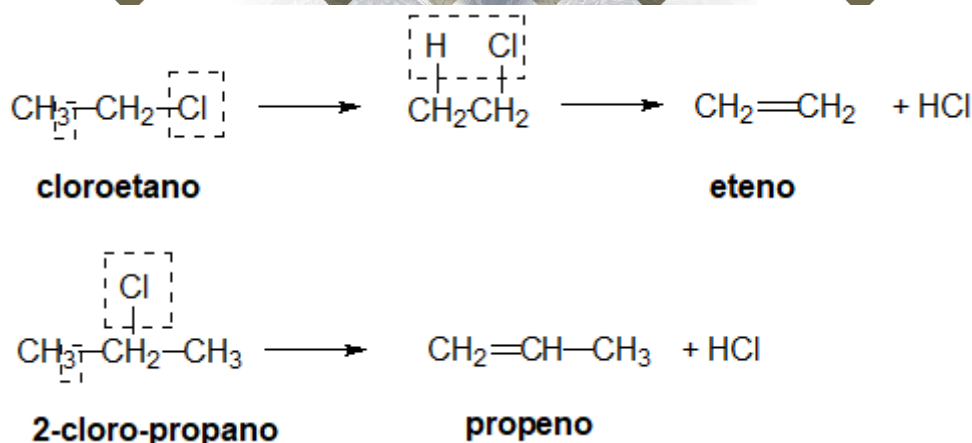


Figura 31: Exemplos de Reações de Eliminação de HX em Haletos de Alquila

3.3.2. Competição entre Eliminação e Substituição Nucleofílica

O mecanismo E2 compete com as substituições nucleofílicas SN1 e SN2.

O primeiro fator são os próprios reagentes: tanto o substrato como o nucleófilo. Se ambos forem primários, é favorecida a substituição nucleofílica. Por outro lado, se um deles for terciário, é favorecida a eliminação.

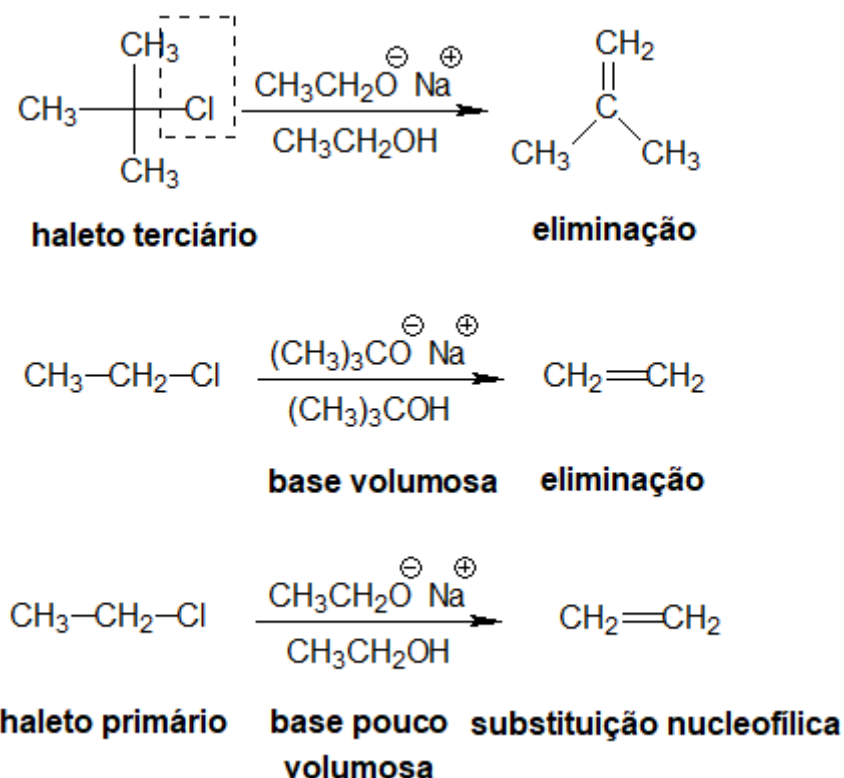


Figura 32: Exemplos da Competição entre Reação de Eliminação e Substituição Nucleofílica

Outro fator importante é a temperatura. Para entender seus efeitos, devemos nos voltar para a equação da Energia Livre de Gibbs.

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

A reação será espontânea quando estiver associada a uma variação de Energia Livre de Gibbs negativa. Observe que, para temperaturas muito elevadas, o termo $T\Delta S$ passa a ser mais importante na equação. Por isso, em temperaturas elevadas, as reações que ocorrem com aumento de entropia tendem a ser espontâneas.

Essa é uma comparação bem importante, pois as reações de eliminação liberam pequenas moléculas (como H_2O , HCl , HBr , HI), que possuem maior entropia do que as moléculas maiores. Portanto, as reações de eliminação são favorecidas pelo aumento de temperatura.

O exemplo mais clássico e importante disso acontece com álcoois.

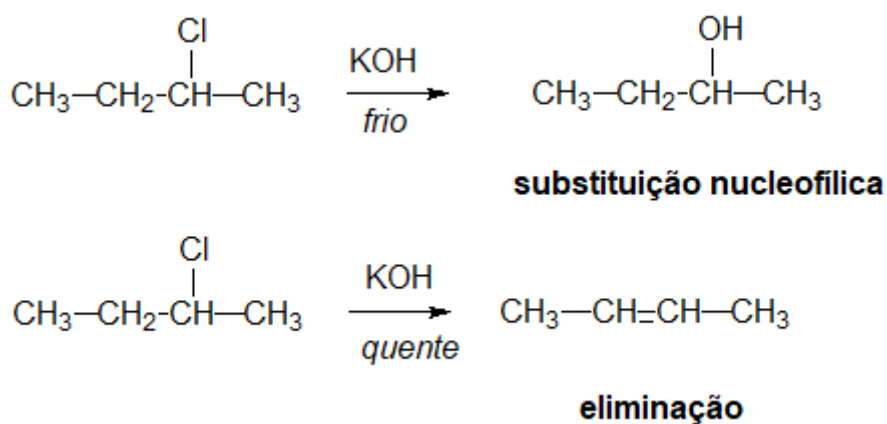


Figura 33: Efeito da Temperatura sobre a Competição entre Reação de Eliminação e Substituição Nucleofílica

3.3.3. Eliminação de X_2 diante de metais

Ocorre em derivados di-halogenados quando reagem com um metal de duas valências. O mais comum é o zinco, por ser um metal relativamente barato.

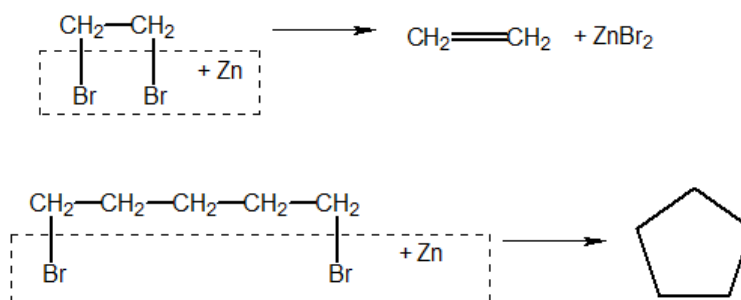


Figura 34: Eliminação em Compostos di-Halogenados

4. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A)	$= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday (F)	$= 9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Volume molar de gás ideal	$= 22,4 \text{ L (CNTP)}$
Carga elementar	$= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante dos gases (R)	$= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante gravitacional (g)	$= 9,81 \text{ m s}^{-2}$
Constante de Planck (h)	$= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$
Velocidade da luz no vácuo	$= 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Número de Euler (e)	$= 2,72$

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar ; concentração das soluções $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L^{-1}

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (TFC – INÉDITA)

Desenhe as fórmulas estruturais dos seguintes hidrocarbonetos.

- a) 2,3,4-trimetil-hexano
- b) 4-etil-1-fenil-pentano.
- c) 4-metil-2-etil-hexano

2. (TFC – INÉDITA)

Determine qual dos compostos apresenta maior temperatura de ebulição em cada par.

- a) Pentano ou 2-metilbutano
- b) Octano ou hexano
- c) 2-metil-heptano ou 2,2,4-trimetilpentano

3. (TFC – INÉDITA)

Organize por ordem crescente de valor absoluto do calor de combustão os seguintes alcanos: etil-ciclopropano, metil-butano e ciclopentano.

4. (TFC – INÉDITA)

Determine todos os alcanos que possuem massa molar de 58 g/mol.

5. (TFC – INÉDITA)



Com base nas suas respostas ao item anterior, determine, se existir, o nome e a fórmula estrutural do menor alcano que apresenta:

- a) Isomeria Geométrica
- b) Isomeria Óptica
- c) Isomeria Óptica com um mesocomposto opticamente inativo.

6. (TFC – INÉDITA)

Assinale a alternativa que contém o alcano que apresenta maior temperatura de ebulição:

- a) N-hexano
- b) 2-metil-pentano
- c) 2,2-dimetil-butano
- d) 2,3-dimetil-butano
- e) Todos apresentam a mesma temperatura de ebulição.

7. (ITA – 2018)

Considere as seguintes proposições:

- I. A propriedade básica associada ao fracionamento do petróleo é o ponto de ebulição.
- II. Em geral, no craqueamento térmico do petróleo ocorre formação de radicais livres por meio da quebra de ligação homolítica, enquanto que no craqueamento catalítico ocorre a ruptura heterolítica.
- III. Metano não é produzido na destilação fracionada do petróleo.
- IV. Indústria petroquímica é o termo utilizado para designar o ramo da indústria química que utiliza derivados de petróleo como matéria-prima para a fabricação de novos materiais, como medicamentos, fertilizantes e explosivos.
- V. Os rendimentos de derivados diretos do petróleo no processo de destilação fracionada não dependem do tipo de petróleo utilizados.

Das proposições acima são CORRETAS

- a) apenas I, II e IV.
- b) apenas I, III, IV e V.
- c) apenas I, III e V.
- d) apenas II, IV e V.
- e) todas.

8. (ITA – 2016)

Considere os seguintes compostos químicos que se encontram no estado líquido à temperatura de 298 K e pressão ambiente de 1 bar:



I. 2-metil-pentano

II. 3-metil-pentano

III. 2,2-dimetil-butano

IV. 2,3-dimetil-butano

V. Hexano

Nestas condições, assinale a opção que apresenta a ordem decrescente da magnitude da pressão de vapor dos respectivos compostos.

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

9. (TFC – INÉDITA)

A reação do (R)-cloreto de sec-butila com hidróxido de potássio em meio aquoso tem como produto principal o produto SN2. Determine esse produto:

- a) (R)-2-butanol
- b) (S)-2-butanol
- c) Mistura racêmica do 2-butanol.
- d) 1-butanol

10. (TFC – INÉDITA)

Calcule o calor de combustão do 2-metil nonano com base nos calores de combustão conhecidos:

Alcano	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)
n-Hexano	4163
n-Heptano	4817
2-metilpentano	4157

11. (TFC – INÉDITA)

Considere a eletrólise do metil-propionato de sódio:



- a) Escreva os produtos dessa reação.
- b) Essa reação é mais fácil de ocorrer em meio aquoso ou em éter etílico?
- c) Com base no solvente escolhido no item anterior, os produtos da eletrólise permanecem dissolvidos?
- d) Proponha outro método para obter um alcano a partir do mesmo sal. Qual é o hidrocarboneto obtido por esse processo?

12. (ITA SP/1994)

Metano, também conhecido como gás de pântanos, pode ser:

- I. obtido por craqueamento do petróleo.
- II. obtido por hidrogenação do carvão mineral.
- III. formado por decomposição biológica em fundos de lagos.
- IV. extraído de reservas naturais, à semelhança do que acontece com o petróleo.
- V. formado na fermentação dos detritos domésticos, estocados em lixões e aterros sanitários.

Das afirmações anteriores estão CORRETAS:

- a) apenas I e II
- b) apenas III e IV.
- c) apenas I, II e IV
- d) apenas I, III, IV e V.
- e) Todas.

13. (TFC – INÉDITA)

Um ácido A foi submetido a aquecimento com cal sodada resultando um alceno. A combustão de 2 litros desse alceno produziu 6 litros de gás carbônico, com ambos os volumes medidos nas CNTP. Determinar os ácidos que satisfazem as condições do problema.

14. (TFC – INÉDITA)

Sabe-se que um hidrocarboneto apresenta teor em massa de hidrogênio igual a $\frac{1}{6}$. Determine a sua fórmula mínima e todos os isômeros possíveis, considerando que a fórmula molecular é igual à fórmula mínima.

15. (TFC – INÉDITA)

A reação do iodeto de isopropil-magnésio com um iodeto de alquila opticamente ativo produziu um hidrocarboneto opticamente inativo de massa molar 128 g/mol.

- a) Determine o iodeto original.
- b) Qual é o reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com esse iodeto, de modo a obter um hidrocarboneto quiral.



16. (TFC – INÉDITA)

Alguns produtos da nitração do metil-butano são opticamente ativos. Desenhe a estrutura molecular desse produto e responda às seguintes perguntas sobre o caso.

- Determine os produtos quirais formados e suas nomenclaturas IUPAC.
- Em cada um dos produtos formados, qual dos enantiômeros é formado em maior proporção: o enantiômero R ou o enantiômero S?
- Qual dos produtos quirais deve ser obtido em maior proporção?

17. (ITA 2003)

Explique por que a temperatura de hidrogenação de cicloalcanos, catalisada por níquel metálico, aumenta com o aumento da quantidade de átomos de carbono presentes nos cicloalcanos.

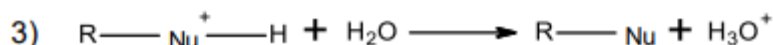
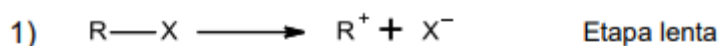
18. (TFC – INÉDITA)

A e B são dois alcanos de seis átomos de carbono; A pode ser obtido por eletrólise de uma solução concentrada de butanoato de sódio, enquanto que B pode ser obtido com tratamento com sódio da mistura equimolar dos iodetos de alquila isômeros D e E. Sabe-se que submetendo-se apenas D ao tratamento com sódio, obtém-se A. Determine os compostos A e B.

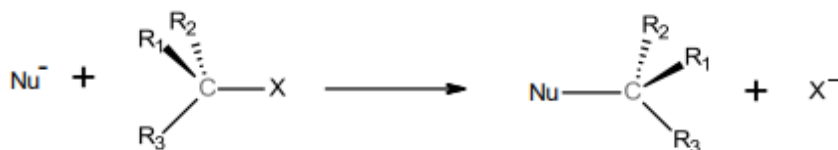
19. (IME – 2017)

As chamadas reações de substituição nucleofílica estão entre as mais importantes da Química Orgânica. Elas podem ser unimoleculares (reações SN1) ou bimoleculares (reações SN2). Os esquemas abaixo, nos quais Nu representa o nucleófilo e X o grupo de saída, ilustram de forma simplificada os mecanismos destas reações.

Reações SN₁



Reações SN₂



Considere a reação de substituição nucleofílica entre o (S)-3-bromo-3-metil-hexano e a água (em acetona).

- Esta reação se processa por um mecanismo SN1 ou SN2? Justifique sua resposta.

b) Identifique, pela nomenclatura IUPAC, o(s) principal(is) produto(s) orgânico(s) desta reação.



4.1. Gabarito

- | | |
|--|---|
| 1. discursiva | 10. 67373 kJ/mol |
| 2. discursiva | 11. discursiva |
| 3. Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano | 12. D |
| 4. discursiva | 13. discursiva |
| 5. discursiva | 14. discursiva |
| 6. A | 15. discursiva |
| 7. A | 16. discursiva |
| 8. C | 17. discursiva |
| 9. B | 18. A – hexano; B – 2-metil-pentano |
| | 19. a) SN1; b) (R,S)-3-metil-hexan-3-ol |

5. Lista de Questões Comentadas

7. (ITA – 2018)

Considere as seguintes proposições:

- I. A propriedade básica associada ao fracionamento do petróleo é o ponto de ebulição.
- II. Em geral, no craqueamento térmico do petróleo ocorre formação de radicais livres por meio da quebra de ligação homolítica, enquanto que no craqueamento catalítico ocorre a ruptura heterolítica.
- III. Metano não é produzido na destilação fracionada do petróleo.
- IV. Indústria petroquímica é o termo utilizado para designar o ramo da indústria química que utiliza derivados de petróleo como matéria-prima para a fabricação de novos materiais, como medicamentos, fertilizantes e explosivos.
- V. Os rendimentos de derivados diretos do petróleo no processo de destilação fracionada não dependem do tipo de petróleo utilizados.

Das proposições acima são **CORRETAS**

- a) apenas I, II e IV.
- b) apenas I, III, IV e V.
- c) apenas I, III e V.
- d) apenas II, IV e V.
- e) todas.

Comentários

Vamos analisar as proposições.

I – A volatilidade é a característica mais importante para determinar as frações do petróleo que sobem na coluna de destilação (mais leves) e as que ficam retidas. Como a volatilidade está diretamente ligada ao ponto de ebulição, a proposição está correta.

II – Item bastante interessante. De fato, a quebra homolítica de qualquer ligação, não somente as do petróleo, sempre induz à formação de radicais livres e ocorre diante de luz e calor. Já a quebra heterolítica requer o uso de catalisadores. Proposição correta.

III – O metano corresponde à fração mais leve do petróleo. Proposição errada.

IV – Boa definição da indústria petroquímica. Proposição correta.

V – Certamente, o tipo de petróleo utilizado influencia nos rendimentos obtidos de seus derivados. Por exemplo, o petróleo brasileiro não é bom para a produção de gasolina, enquanto que o venezuelano é bem melhor. Vale ressaltar que o petróleo não é uma substância pura, mas sim uma mistura que apresenta diferentes teores de seus componentes nas diferentes regiões do planeta em que ele pode ser obtido. Proposição errada.

Gabarito: A

8. (ITA – 2016)

Considere os seguintes compostos químicos que se encontram no estado líquido à temperatura de 298 K e pressão ambiente de 1 bar:

I. 2-metil-pentano

II. 3-metil-pentano

III. 2,2-dimetil-butano

IV. 2,3-dimetil-butano

V. Hexano

Nestas condições, assinale a opção que apresenta a ordem decrescente da magnitude da pressão de vapor dos respectivos compostos.

a) $I > II > III > IV > V$

b) $II > I > V > III > IV$

c) $III > IV > I > II > V$

d) $IV > III > I > II > V$

e) $V > II > I > IV > III$

Comentários

Todos os compostos da questão são isômeros. Portanto, possuem a mesma massa. Logo, devemos avaliar a estrutura da cadeia para decidir sobre qual terá maior pressão de vapor.

Quanto mais ramificado for o composto, menores serão as forças intermoleculares, portanto, ele será mais volátil e apresentará maior pressão de vapor.

Sendo assim, o hexano (cadeia normal) terá a menor pressão de vapor.

Gabarito: C

9. (TFC – Inédita)

A reação do (R)-cloreto de sec-butila com hidróxido de potássio em meio aquoso tem como produto principal o produto SN2. Determine esse produto:

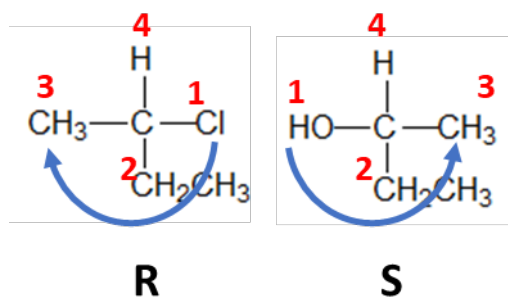
- a) (R)-2-butanol
- b) (S)-2-butanol
- c) Mistura racêmica do 2-butanol.
- d) 1-butanol

Comentários

O mecanismo SN2 ocorre com inversão total de configuração, portanto, o produto será o (S)-2-butanol.



Podemos observar a mudança de configuração entre o produto e o reagente. O reagente apresenta a configuração R, pois o sentido do giro 1-2-3 segue os ponteiros do relógio.



Gabarito: B

10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Calcule o calor de combustão do 2-metil nonano com base nos calores de combustão conhecidos:

Alcano	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)
n-Hexano	4163
n-Heptano	4817
2-metilpentano	4157

Comentários

O calor de combustão dos alcanos cresce por uma progressão aritmética. A cada grupo $-\text{CH}_2-$ adicionado, há um crescimento praticamente constante. Podemos calcular a razão dessa progressão aritmética a partir da diferença dos calores de combustão fornecidos para o n-heptano (7 carbonos) e n-hexano (6 carbonos).

$$r = 4817 - 4163 = 654$$

Sendo assim, o 2-metil nonano equivale ao 2-metil pentano adicionado de 4 grupos $-\text{CH}_2$. Portanto, seu calor de combustão deve ser igual ao o 2-metil-pentano adicionado de 4 vezes o fator de crescimento por grupo $-\text{CH}_2-$.

$$\Delta H^0 = 4157 + 4.653 = 6773 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: 67373 kJ/mol

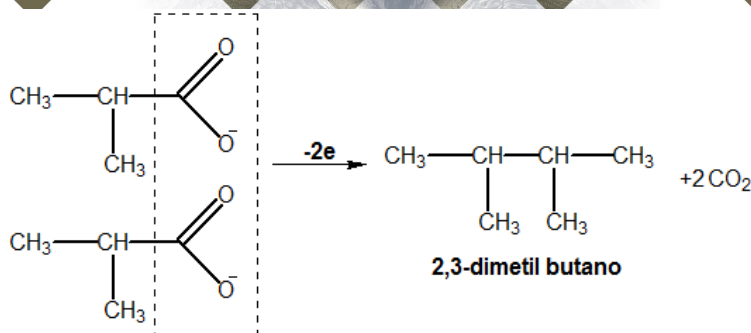
11. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Considere a eletrólise do metil-propanoato de sódio:

- Escreva os produtos dessa reação.
- Essa reação é mais fácil de ocorrer em meio aquoso ou em éter etílico?
- Com base no solvente escolhido no item anterior, os produtos da eletrólise permanecem dissolvidos?
- Proponha outro método para obter um alcano a partir do mesmo sal. Qual é o hidrocarboneto obtido por esse processo?

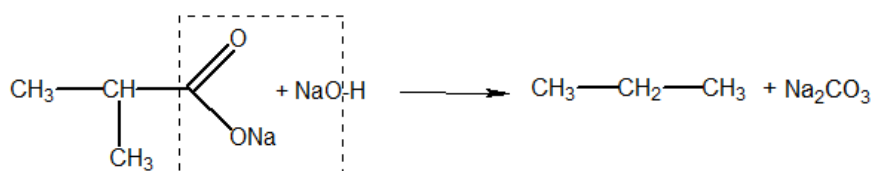
Comentários

A eletrólise de sais de ácidos carboxílicos, também conhecida como Síntese de Kolbe, produz um alcano por descarboxilação.



A eletrólise deve ser realizada em meio aquoso, porque, nesse meio, é mais fácil de passar a corrente de elétrons. Como o meio da eletrólise é a água, o produto orgânico não permanece dissolvido.

Outro método para obter um alcano a partir do metil-propanoato de sódio é aquecendo-o com cal sodada (mistura de carbonato de cálcio com hidróxido de sódio), também conhecida como Síntese de Dumas. Nesse caso, obtém-se o propano, de acordo com a seguinte reação.



Gabarito: discursiva

12. (ITA SP/1994)

Metano, também conhecido como gás de pântanos, pode ser:

- I. obtido por craqueamento do petróleo.
- II. obtido por hidrogenação do carvão mineral.
- III. formado por decomposição biológica em fundos de lagos.
- IV. extraído de reservas naturais, à semelhança do que acontece com o petróleo.
- V. formado na fermentação dos detritos domésticos, estocados em lixões e aterros sanitários.

Das afirmações anteriores estão CORRETAS:

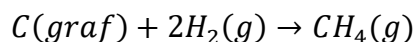
- a) apenas I e II
- b) apenas III e IV.
- c) apenas I, II e IV
- d) apenas I, III, IV e V.
- e) Todas.

Comentários

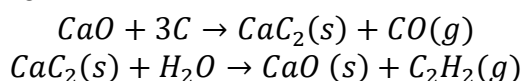
O metano (CH_4) é o principal componente do gás natural.

I – O metano pode sim ser obtido a partir da fração mais leve do petróleo. Afirmação correta.

II – Embora seja fácil e escrever a seguinte reação:



Em termos práticos, essa reação é muito difícil de acontecer. As principais reações que liberam alcanos a partir de substâncias inorgânicas acontecem com carbetos. Por exemplo, o acetileno é obtido a partir do carbeto de cálcio, que pode ser produzido com carvão com a adição de cal virgem, com a liberação de monóxido de carbono.



Portanto, a afirmação II está errada.

III – O metano pode ser liberado pelas bactérias metanogênicas, que são anaeróbicas e muito comuns em lagos e pântanos. Afirmação correta.

IV – O metano pode ser obtido diretamente a partir do gás natural. Afirmação correta.

V – Nos detritos domésticos, é também bastante comum a incidência das bactérias metanogênicas. Afirmação correta.

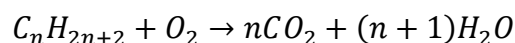
Gabarito: D

13. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um ácido A foi submetido a aquecimento com cal sodada resultando um alcano. A combustão de 2 litros desse alcano produziu 6 litros de gás carbônico, com ambos os volumes medidos nas CNTP. Determinar os ácidos que satisfazem as condições do problema.

Comentários

Através da equação geral de combustão, determinamos o alcano:

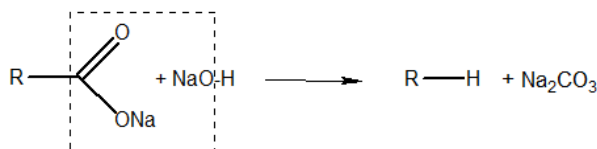


Sendo assim, podemos determinar o número de carbonos no hidrocarboneto:

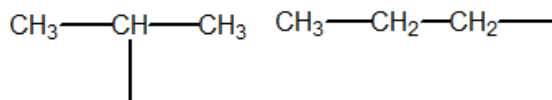
$$n = \frac{6}{2} = 3$$

Portanto, o hidrocarboneto só pode ser o propano, já que, com três carbonos, não há a possibilidade de isômeros.

A reação citada, por sua vez, é a descarboxilação de um ácido:



Sabemos que o hidrocarboneto produzido R-H é o propano, portanto existem duas possibilidades para o radical R-:



Sendo assim, o ácido A pode ser o metil-propanóico ou o butanoico.

Gabarito: discursiva

14. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Sabe-se que um hidrocarboneto apresenta teor em massa de hidrogênio igual a 1/6. Determine a sua fórmula mínima e todos os isômeros possíveis, considerando que a fórmula molecular é igual à fórmula mínima.

Comentários

Como o composto é um hidrocarboneto, ele possui apenas átomos de carbono e hidrogênio. Portanto, a sua fórmula é C_xH_y . O teor em massa de hidrogênio é dado por:

$$(\%H) = \frac{\text{massa de hidrogênio}}{\text{massa total}} = \frac{y \cdot 1}{x \cdot 12 + y \cdot 1} = \frac{y}{12x + y} = \frac{1}{6}$$

Vamos

$$\frac{y}{12x + y} = \frac{1}{6}$$

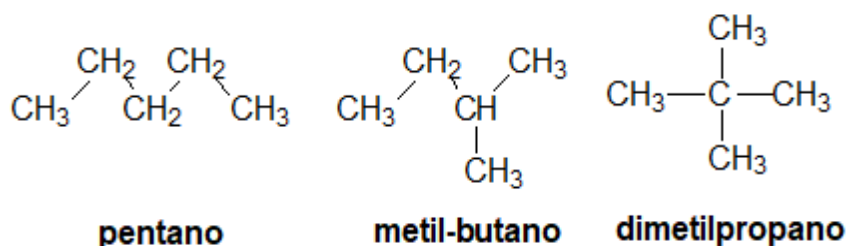
$$\frac{y}{12x} = \frac{1}{6 - 1}$$

$$\frac{y}{12x} = \frac{1}{5}$$

Portanto, a proporção molar entre x e y é:

$$\therefore \frac{y}{12} = \frac{x}{5}$$

Dessa forma, podemos fazer $x = 5$ e $y = 12$. Logo, a fórmula mínima do composto é C_5H_{12} , que é um alcano. As possibilidades com essa fórmula molecular são:



Gabarito: discursiva

15. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A reação do iodeto de isopropil-magnésio com um iodeto de alquila opticamente ativo produziu um hidrocarboneto opticamente inativo de massa molar 128 g/mol.

a) Determine o iodeto original.

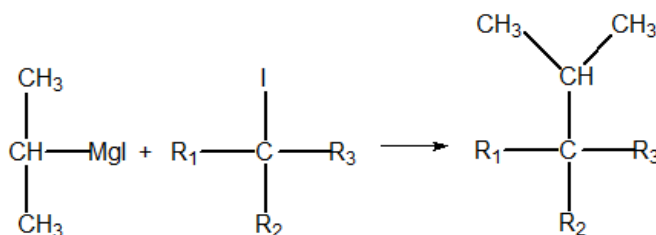
b) Qual é o reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com esse iodeto, de modo a obter um hidrocarboneto quiral.

Comentários

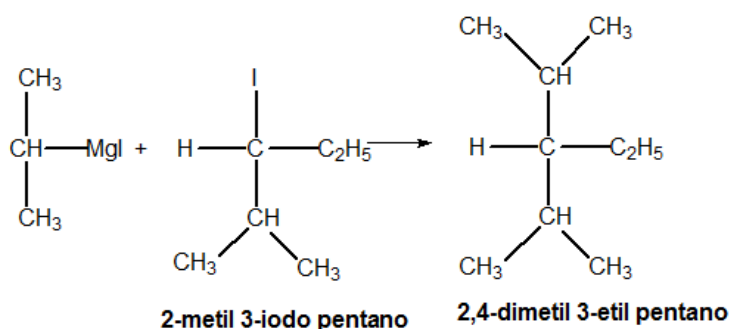
A partir da massa molar do alceno, pode-se determinar sua fórmula molecular.

$$M = 14n + 2 = 128 \therefore n = 9$$

Portanto, o iodeto deve ter seis carbonos, pois já temos três carbonos do iodeto de isopropil-magnésio. Além disso, a reação dos dois compostos deve ser:



Como o hidrocarboneto formado é opticamente inativo, pelo menos um dos radicais incógnita deve ser o isopropil, por exemplo, R_1 . Além disso, R_2 e R_3 devem ser diferentes entre si e diferentes do isopropil. Mas, como o iodeto deve ter cinco carbonos, eles só podem ser etil e hidrogênio. Portanto o iodeto opticamente ativo e o hidrocarboneto envolvidos são:



O brometo de etil-magnésio é reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com o 2-metil 3-iodo pentano, de modo que o produto obtido seja aquiral.

Gabarito: discursiva

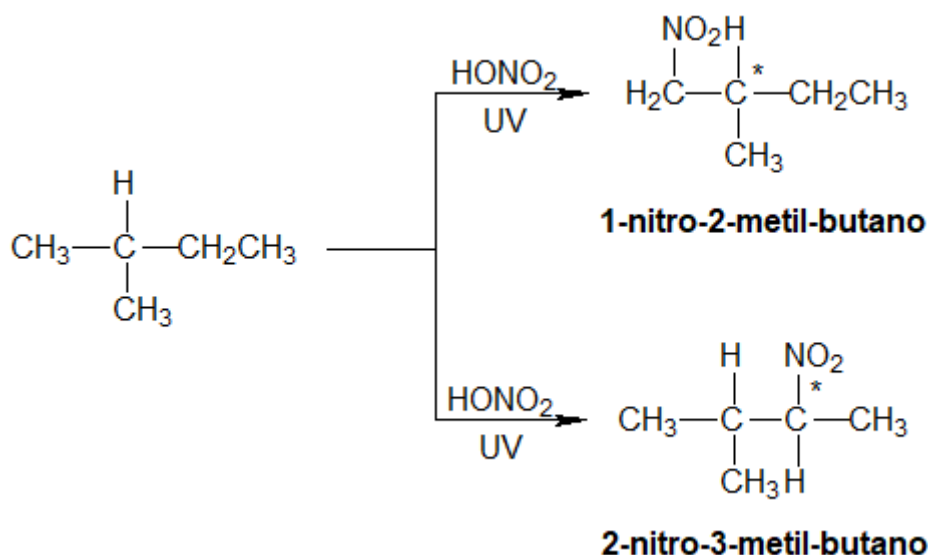
16. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Alguns produtos da nitração do metil-butano são opticamente ativos. Desenhe a estrutura molecular desse produto e responda às seguintes perguntas sobre o caso.

- Determine os produtos quirais formados e suas nomenclaturas IUPAC.
- Em cada um dos produtos formados, qual dos enantiômeros é formado em maior proporção: o enantiômero R ou o enantiômero S?
- Qual dos produtos quirais deve ser obtido em maior proporção?

Comentários

- Considere a estrutura do metil-butano e suas reações.



Os dois compostos quirais podem ser obtidos pela nitração do metil-butano são mostrados anteriormente.

- Sempre que uma substância quiral é formada a partir de reagentes aquirais em meio aquiral, a substância quiral é formada na proporção de 50% de cada um dos enantiômeros.
- Os hidrogênios do carbono secundário são mais facilmente substituídos do que os hidrogênios dos carbonos primários. Portanto, o 3-metil-2-nitro-butano comporá o produto em maior proporção.

Gabarito: discursiva

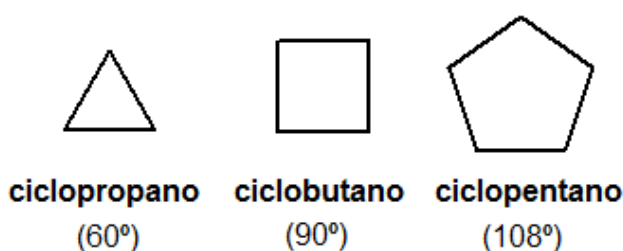
17. (ITA 2003)

Explique por que a temperatura de hidrogenação de cicloalcanos, catalisada por níquel metálico, aumenta com o aumento da quantidade de átomos de carbono presentes nos cicloalcanos.

Comentários

A temperatura de hidrogenação de cicloalcanos aumenta com o aumento de quantidade de átomos de carbono na cadeia, pois a estabilidade da cadeia cíclica está aumentando.

O ângulo normal dos carbonos com ligações simples é de $109^{\circ}28'$. No entanto, para formar o anel do ciclopropano, por exemplo, as valências devem ser entortadas ou flexionadas até o ângulo de 60° . Isso cria uma tensão nas valências e uma consequente instabilidade na molécula.



O cicloexano, por sua vez, não é uma molécula plana, mas sim admite um arranjo espacial nas formas de barco e cadeia, cujos ângulos de ligação são exatamente iguais a $109,5^{\circ}$. Por isso, esse ciclano apresenta a maior estabilidade.

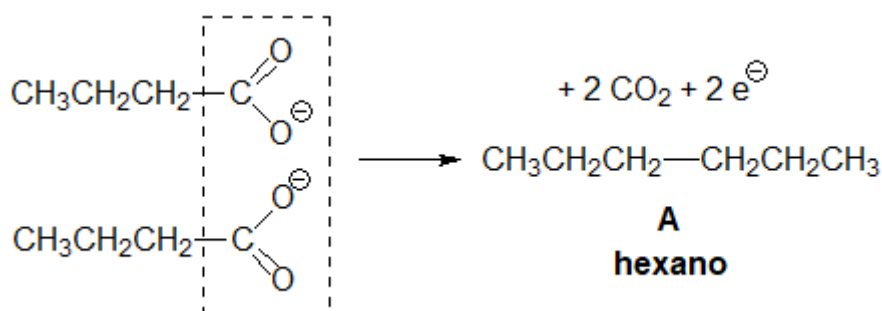
Gabarito: discursiva

18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

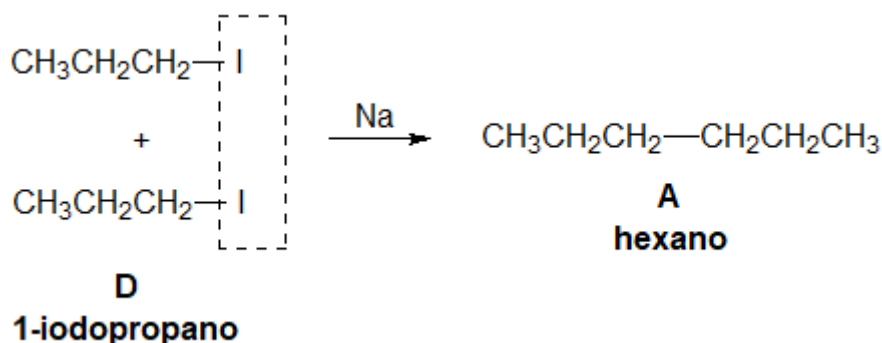
A e B são dois alcanos de seis átomos de carbono; A pode ser obtido por eletrólise de uma solução concentrada de butanoato de sódio, enquanto que B pode ser obtido com tratamento com sódio da mistura equimolar dos iodetos de alquila isômeros D e E. Sabe-se que submetendo-se apenas D ao tratamento com sódio, obtém-se A. Determine os compostos A e B.

Comentários

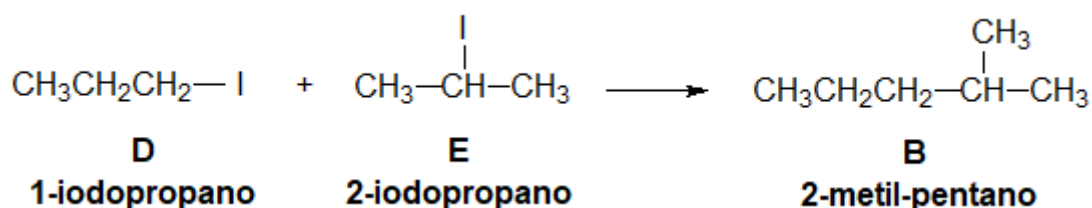
A eletrólise da solução de butanoato de sódio libera dióxido de carbono e o hexano, conforme mostrado a seguir.



Portanto, o composto A é o hexano. O hexano também pode ser obtido a partir da Síntese de Wurtz, por meio da reação de um haleto orgânico de três carbonos com o sódio metálico. Pelo enunciado, esse haleto é o composto D.



Com três carbonos, somente existe mais um iodeto orgânico, que é o 2-iodo-propano.

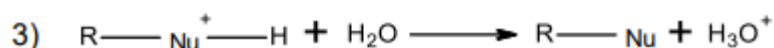
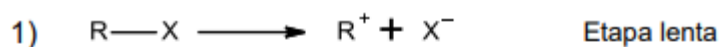


Gabarito: A – hexano; B – 2-metil-pentano

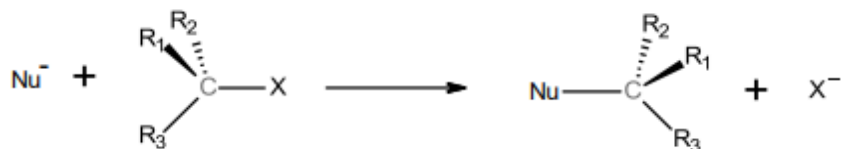
19. (IME – 2017)

As chamadas reações de substituição nucleofílica estão entre as mais importantes da Química Orgânica. Elas podem ser unimoleculares (reações SN1) ou bimoleculares (reações SN2). Os esquemas abaixo, nos quais Nu representa o nucleófilo e X o grupo de saída, ilustram de forma simplificada os mecanismos destas reações.

Reações SN₁



Reações SN₂

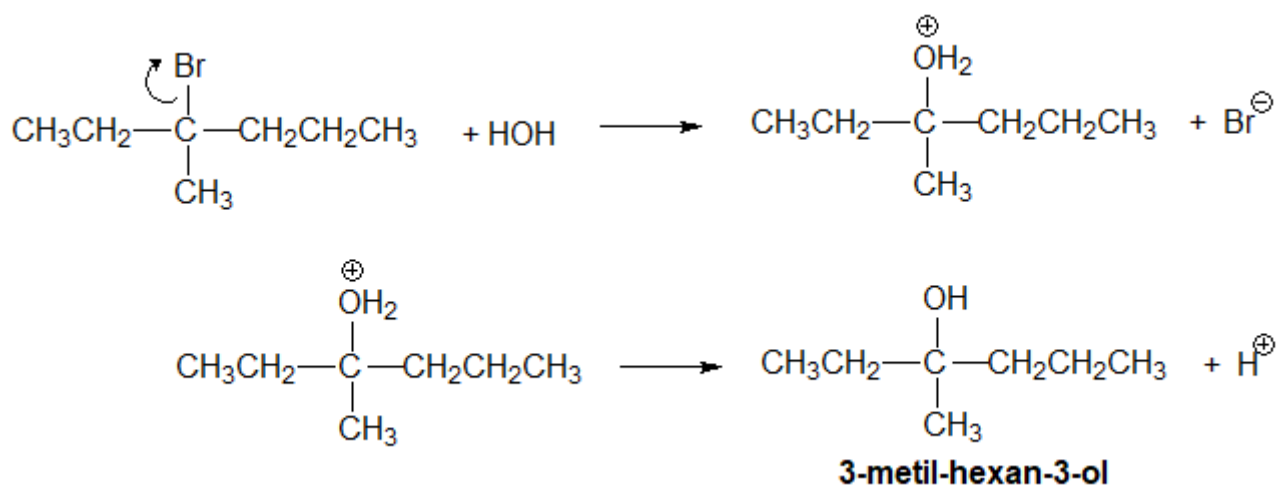


Considere a reação de substituição nucleofílica entre o (S)-3-bromo-3-metil-hexano e a água (em acetona).

- a) Esta reação se processa por um mecanismo SN1 ou SN2? Justifique sua resposta.
b) Identifique, pela nomenclatura IUPAC, o(s) principal(is) produto(s) orgânico(s) desta reação.

Comentários

A reação



- a) Como o (S)-3-bromo-3-metil-hexano é um haleto terciário, a reação segue o mecanismo SN1.
b) Como a reação segue o mecanismo SN1, o produto formado é a mistura racêmica do 3-metil-hexan-3-ol.

Gabarito: a) SN1; b) (R,S)-3-metil-hexan-3-ol