



PROCESSO SELETIVO 2015-2
EDITAL UFU/PROGRAD/DIRPS Nº 03/2015
SEGUNDA FASE

RESPOSTAS ÀS CONTESTAÇÕES AO GABARITO OFICIAL
PRELIMINAR DA PROVA DE QUÍMICA

• QUESTÃO 2:

CONTESTAÇÕES:

“... Solicito a alteração no gabarito, pois o anel do benzeno é mais estável que o do ciclohexano em razão do fenômeno de ressonância, deslocamento de elétrons π (pi) que ocorre em sua estrutura. Nesse item, referente a comparação quanto estabilidade do anel do benzeno e do anel do ciclohexano, foi apresentado no gabarito preliminar que o ciclohexano é aquele com o anel mais estável em razão da ausência de ligações duplas (π), o que se trata de uma inconsistência sobre as propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos cíclicos. Conforme o livro "Química: química orgânica. 3ª série" assinado por Ricardo Feltre (edição 2008), presente na sugestão bibliográfica do edital, temos na página 208 sobre a teoria das tensões nos anéis (teoria das tensões de Bayer): "Nos ciclanos, as valências devem ser entortadas ou flexionadas para fechar o anel, e isso cria uma tensão que torna o anel instável (ou seja, de fácil ruptura)." e "No ciclohexano, o valor negativo de α [ângulo com o qual a valência está flexionada na cadeia] indica que as valências deveriam ser flexionadas 'para fora'; aqui recomçaria a instabilidade dos anéis". Ainda no mesmo livro temos na página 210: "Esse anel [do benzeno] é muito estável, isto é, resiste a ação de vários reagentes..." e "O fato de só reagir em condições drásticas já demonstra que o anel benzênico é estável. Além disso, se a única ligação dupla do ciclohexeno libera 120kJ/mol, as três ligações duplas do benzeno deveriam liberar 3 . 120kJ/mol. No entanto, a liberação de apenas 208kJ/mol também indica que o nível energético do benzeno é menor que o esperado, isto é, o benzeno é mais estável que o esperado. É o que podemos ver no gráfico seguinte. A diferença de nível teórico de 360kJ/mol e o nível real de 208kJ/mol, exigido pela hidrogenação das três ligações duplas do benzeno, isto é, 360-208=152kJ/mol é a chamada energia de ressonância do benzeno e reflete a grande estabilidade de seu anel. A partir do que acabamos de explicar, entende-se por que o anel benzênico é considerado uma das estruturas mais simétricas, equilibradas e estáveis da Química Orgânica."”

“... percebe-se a inadequação do gabarito preliminar. O benzeno apresenta alternância de ligações duplas e simples. A deslocalização de elétrons π torna o composto com alto grau de estabilidade. Já o ciclohexano não apresenta essa deslocalização de elétrons π , sendo portanto menos estável.”

“...o gabarito preliminar fornecido pela Universidade ao item C da questão 2 de QUÍMICA: "Compare e explique a diferença na estabilidade do anel benzeno com o anel do ciclohexano", considera o ciclohexano como mais estável frente ao anel benzênico. Entretanto, O BENZENO é UM COMPOSTO COM MAIOR NÍVEL DE ESTABILIDADE que o ciclohexano. Justificativa: O benzeno apresenta alternância de ligações duplas e simples. Todas as ligações C—C no benzeno são equivalentes, apresentando o mesmo comprimento de ligação (1,39 Å). A deslocalização de elétrons π torna o composto com alto grau de



estabilidade. Já o cicloexano não apresenta essa deslocalização de elétrons π , sendo, portanto menos estável. Portanto, o benzeno é um composto com maior nível de estabilidade que o ciclo hexano. O gabarito deve ser modificado. Referência Bibliográfica: FELTRE, R. Química: química orgânica. 3ª série. 6ª ed. São Paulo: Moderna, 2004; USBERCO, J; SALVADOR, E. Química: química geral – 1ª série, 11ª ed. São Paulo: Saraiva 2005”

“... Item C) Apesar de a molécula do ciclo-hexano não apresentar ligações do tipo π , é instável devido a tensão sofrida pelos carbonos por reduzir seu ângulo de ligação para que a cadeia seja fechada. Já o benzeno, formado por carbono de hibridização sp^2 , não sofre com tamanha tensão, garantindo sua estabilidade. Dessa forma, o fenômeno da ressonância é de fato relevante para garantir que a estabilidade da molécula do benzeno seja mais estável que a do ciclo-hexano. Em suma, como a estabilidade do anel benzeno está diretamente ligada a ressonância dos elétrons π dentro de sua estrutura, o que não ocorre com a molécula do ciclo hexano, o benzeno é mais estável.”

“...A alternativa pede para comparar a estabilidade do benzeno com o anel do ciclo hexano, no gabarito a resposta é que o ciclo hexano é mais estável, todavia, o benzeno é mais estável devido à deslocalização de suas ligações duplas, ou seja, devido o efeito de ressonância.”

“...Na letra c da questão número 3, consta no gabarito preliminar que o ciclo hexano é mais estável que o benzeno. Porém, a ressonância presente neste garante maior estabilidade do que no ciclo hexano, pois, mesmo que apresente ligação π , essas ligações estão em constante movimento dentro do composto aromático, não sendo de fácil rompimento.”

“... na questão 2, no item C, temos que, no benzeno, a deslocalização de elétrons π torna o composto com alto grau de estabilidade, apresentando baixos calores de hidrogenação e de combustão. Já o cicloexano não apresenta essa deslocalização de elétrons π , sendo, portanto, menos estável. Logo, há uma necessidade de alteração do gabarito preliminar.”

“... Ao contrário do que foi explicado no gabarito preliminar, o benzeno é o composto mais estável, pois apresenta alternância de ligações duplas e simples. A deslocalização de elétrons π torna o composto com alto grau de estabilidade. Já o cicloexano não apresenta essa deslocalização de elétrons π , sendo portanto menos estável.”

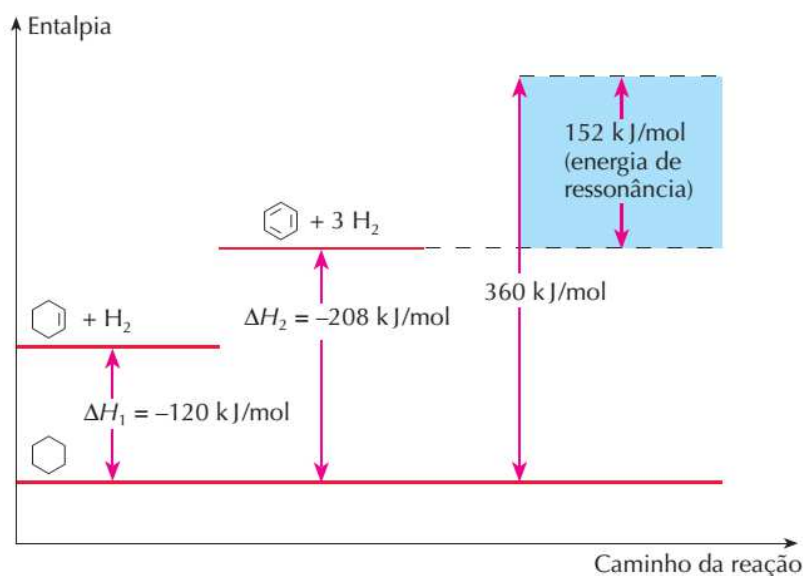
RESPOSTA DA BANCA:

Embora uma ligação em ressonância (como no benzeno) apresente uma estabilidade maior do que uma ligação dupla não ressonante, a ligação simples ainda é mais estável do que a ligação dupla em ressonância. Inclusive, no caso do ciclo-hexano, todos os carbonos do anel possuem hibridização sp^3 , podendo garantir (pelo seu conformero cadeira) ângulos de ligação (simples-sigma) de $109^\circ 28'$, que são menos tensionados do que os ângulos correlatos de 120° presentes no benzeno, para os carbonos de hibridização sp^2 . Quanto maior o conteúdo de energia de um sistema, menor sua estabilidade. Quanto maior a entalpia relativa de uma molécula, menor será sua estabilidade. Conforme a figura (gráfico de entalpia) descrita na bibliografia: Ricardo Feltre, volume 3, sexta edição, São Paulo 2004, na página 160, informada na contestação e mostrada a seguir, apresenta dados que correlacionam valores de entalpias relativas, comparando o benzeno a outros compostos correlatos, incluindo-se o ciclo-hexano. Conforme estes dados, a entalpia de formação do benzeno, a partir da desidrogenação do ciclo-hexano, é superior à entalpia do ciclo-hexano, portanto, o benzeno possui menor estabilidade que o ciclo-hexano. A denominada: “energia de ressonância do benzeno” é resultado, dentre outros, da alternância de ligações duplas e simples no interior do anel benzênico (deslocalização de elétrons π). Esta



“energia de ressonância do benzeno”, reflete a grande estabilidade do benzeno quando comparada a ciclos correlatos como o ciclo-hexeno, o ciclo-hex-1,3-dieno e inclusive o hipotético ciclo-hex-1,3,5-trieno; entretanto todos estes (incluindo-se o benzeno) ainda são menos estáveis do que o ciclo-hexano. Os dados apresentados na bibliografia sugerida ratificam a resposta apresentada no gabarito preliminar.

Todavia, a questão 2, item c não apresenta dados (ao candidato) referentes à entalpia, ou seja, a justificativa somente se respalda em termos da estabilidade, comum (geral e conhecida), no que tange às ligações químicas: as ligações covalentes simples (sigmas) são mais estáveis do que a ligações duplas (π) e ligações duplas em ressonância. Portanto, a banca manteve a resposta apresentada no gabarito preliminar.



Fonte: Ricardo Feltre volume 3, sexta edição, São Paulo 2004, na página 160.

• QUESTÃO 4:

CONTESTAÇÕES:

“O enunciado da questão pede que seja indicada uma forma de reduzir a acidez do molho de tomate que não seja a da receita. Dessa forma, qualquer substância de caráter básico poderia ser utilizada. Não há referências de que o produto a ser utilizado deveria ser compatível com a alimentação humana, já que o objetivo da situação proposta no item é simplesmente reduzir a acidez. Assim respostas que contemplem exemplos de bases não compatíveis com a alimentação humana também devem ser consideradas, à medida em que da mesma forma ocorrerá aumento do Ph.”

“Uma solução ácida também pode ter diminuída sua acidez, através da diluição da solução frente a um solvente, como a água por exemplo. Se criarmos um caso hipotético, em que consideremos o molho de tomate uma solução ácida, com volume de 20 ml e $\text{PH} = 3$. Então, dilui-se essa solução de molho de tomate até o volume final de 200 ml, assim teremos uma nova concentração de H^+ , e conseqüentemente uma solução menos ácida. calculos a seguir:

ANTES



$$\begin{aligned}C1V1 &= C2V2 & \text{DEPOIS} \\ PH &= -\log(H^+) & 0,001. \\ 0,02 &= C2 \cdot 0,2 & PH = -\log(H^+) \\ PH &= -\log(10^{-3}) \\ C2 &= 0,0001 & PH = -\log(10^{-4}) \\ PH &= 3 \\ PH &= 4\end{aligned}$$

Pode-se fazer essa consideração de liberação e diferença de concentração de H^+ , utilizando o conceito de ácido de Arrhenius, pois no tomate existem ácidos carboxílicos, como o ácido cítrico e málico, que podem liberar H^+ de sua carboxila e modificar a concentração de H^+ . Portanto, a diluição também pode ser uma forma de diminuição da acidez.”

“... o gabarito preliminar fornecido pela Universidade ao item C da questão 04 de QUÍMICA: “Indique uma forma de reduzir a acidez no molho de tomate que não seja por aquela mostrada na receita”, considera UMA (1) ÚNICA forma de redução da acidez do molho, a adição de uma substância de caráter básico. Além desta forma, essa redução da acidez do molho de tomate pode ser realizada através de outra maneira, da diluição do mesmo, com adição de água, por exemplo. Justificativa: A diluição realizada com adição de água, por exemplo, reduz a concentração de íons H^+ no molho, pois pela definição $[H^+] = n/V$ (onde n é constante e $[H^+]$ e V são parâmetros inversamente relacionados), com o aumento de volume (V) provocado pela adição de mais água ao molho, há uma consequente redução da $[H^+]$. O efeito imediato dessa redução da concentração de íons H^+ é a diminuição da acidez do molho de tomate. Portanto, a diluição é uma outra forma de reduzir a acidez no molho de tomate que deve ser incluída ao gabarito. Referências Bibliográficas: FELTRE, RICARDO Química: química Geral. 1ª série. 6. Ed. São Paulo: Moderna, 2004; USBERCO, J; SALVADOR, E. Química: química geral – 1ª série, 11ª ed. São Paulo: Saraiva 2005”

“...Indique uma forma de reduzir a acidez no molho de tomate que não seja por aquela mostrada na receita”, considera uma única forma de redução da acidez do molho, a adição de uma substância de caráter básico. Além desta forma, essa redução da acidez do molho de tomate pode ser realizada através da diluição do mesmo, com adição de água, por exemplo. Justificativa: A diluição realizada com adição de água, por exemplo, reduz a concentração de íons H^+ no molho, pois pela definição $[H^+] = n/V$ (onde n é constante e $[H^+]$ e V são parâmetros inversamente relacionados), com o aumento de volume (V) provocado pela adição de mais água ao molho, há uma consequente redução da $[H^+]$. O efeito imediato dessa redução da concentração de íons H^+ é a diminuição da acidez do molho de tomate. Portanto, a diluição é uma outra forma de reduzir a acidez no molho de tomate que deve ser incluída ao gabarito. Referências Bibliográficas: FELTRE, RICARDO Química: química Geral. 1ª série. 6. Ed. São Paulo: Moderna, 2004; USBERCO, J; SALVADOR, E. Química: química geral – 1ª série, 11ª ed. São Paulo: Saraiva 2005”

“...Enunciado da questão - “Indique uma forma de reduzir a acidez no molho de tomate que não seja por aquela mostrada na receita.” - não é claro quanto a necessidade de como reduzir a sensação de acidez aumentando o valor de pH. Resposta como adição de água (H_2O) – também deve ser aceite como correta já que, teóricamente, ocorreria diluição a qual faria com que a concentração de ácido reduzisse. Sendo $[]$ = concentração comun $[g/L]$ M = massa soluto $[g]$ V = volume da solução $[L]$ teríamos que $[] = M/V$, e caso o volume fosse aumentado sem que haja aumento da quantidade de soluto: $[]$ inicial . V inicial = $[]$ final . V final, evidenciando que haveria um aumento do valor de pH.”



“... na questão 4 e no item C, temos um comando que pede um modo de reduzir a acidez no molho de tomate que não fosse pela adição do açúcar, não sendo obrigatória a apresentação de um exemplo. Logo, alunos que tenham falado sobre a adição de uma substância de caráter básico sem apresentar exemplos, como o bicarbonato de sódio, não deveriam merecer penalização.”

RESPOSTA DA BANCA:

A banca acatou as sugestões.

CONTESTAÇÃO:

“... Segundo o gabarito o açúcar não realiza não um efeito química no molho de tomate, sendo usado apenas para mascarar o sabor. No entanto, deve-se atentar ao fato de que o açúcar pode atuar como uma base de Lewis ao doar uma par de elétrons que se encontram nos átomos de oxigênio do composto, realizando assim uma reação de neutralização química. De maneira geral, o par eletrônico é representado por “:” e a reação de neutralização pode ser dada por: $A + :B = A:B$ sendo o oxigênio representado por B. Essa reação apresenta-se de forma mais detalhada no artigo de MAURÍCIO BOSCOLO, ao tratar dos polímeros de sacarose. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600021 [1] De forma análoga, portanto, na letra C seria coerente apresentar bases que agiriam de acordo com a teoria de Lewis ou até mesmo de BRÖNSTED-LOWRY, e um exemplo comum no cotidiano é o uso da água, que acaba neutralizando o a acidez do molho por uma neutralização de Bronsted-Lowry, no qual funciona como um aceptor de prótons.”

RESPOSTA DA BANCA:

A glicose não pode atuar como base de Lewis porque as hidroxilas do açúcar são ionizáveis, cujo pKa é abaixo de 14, logo esse sacarídeo atuaria mais como um ácido do que uma base. De forma geral, a glicose é considerada um ácido (Feng et al., 2013). Referência: Feng S, Bagia C,M Pourmpakis G. Determination of proton affinities and acidity constants of sugars.J PhysChem A.2013 Jun 20;117(24):5211-9. doi: 10.1021/jp403355e