

ELITE
PRÉ-VESTIBULAR
c a m p i n a s

Resolve

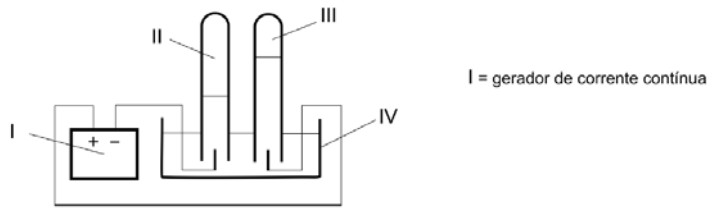
FUVEST 2^a FASE - 2009
QUÍMICA

www.elitecampinas.com.br

QUÍMICA

QUESTÃO 01

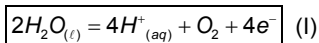
Água pode ser eletrolisada com a finalidade de se demonstrar sua composição. A figura representa uma aparelhagem em que foi feita a eletrólise da água, usando eletrodos inertes de platina.



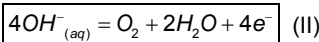
- a) Nesse experimento, para que ocorra a eletrólise da água, o que deve ser adicionado, inicialmente, à água contida no recipiente IV? Justifique.
- b) Dê as fórmulas moleculares das substâncias recolhidas, respectivamente, nos tubos II e III.
- c) Qual a relação estequiométrica entre as quantidades de matéria (mols) recolhidas em II e III?
- d) Escreva a equação balanceada que representa a semi-reação que ocorre no eletrodo (anodo) inserido no tubo III.

Resolução

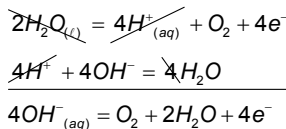
- a) Para que ocorra a eletrólise da água deve ser adicionado um eletrólito ao recipiente IV. O eletrólito é uma substância que libera íons ao ser dissolvida em água, sendo os sais os eletrólitos mais utilizados em eletrólise. É importante que para que ocorra a eletrólise da água o cátion liberado pelo eletrólito possua menor facilidade de descarga que o íon H^+ e o ânion possua menor facilidade de descarga que o íon OH^- . Um exemplo de eletrólito a ser utilizado é o Na_2SO_4 .
- b) Pela hipótese de Avogrado, nas mesmas condições de pressão e temperatura, o volume de um gás é proporcional a sua quantidade em número de mols. Como a reação indicada (eletrólise da água) pode ser representada pela reação global $2H_2O(l) = 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$, temos a formação de duas vezes mais H_2 que O_2 e portanto o volume ocupado pelo H_2 deve ser duas vezes maior que o volume ocupado pelo O_2 . Logo, chega-se à conclusão que no tubo II se encontra o gás hidrogênio (H_2) e no tubo III se encontra o oxigênio (O_2).
- c) A relação estequiométrica é de 2:1, pois a equação global da eletrólise da água é: $2H_2O(l) = 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$.
- d) No ânodo ocorre a reação de oxidação e a equação que representa este processo é:



A banca também pode considerar como válida a reação abaixo:

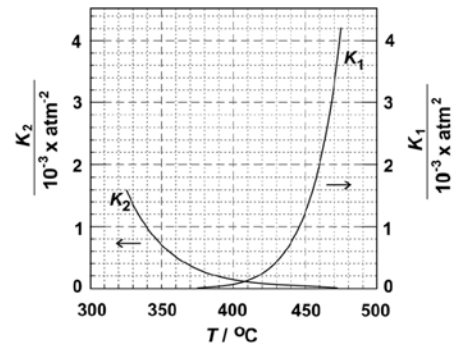


Que consiste na reação global de (I) com o equilíbrio iônico da água:



QUESTÃO 02

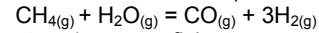
A reforma do gás natural com vapor de água é um processo industrial de produção de hidrogênio, em que também se gera monóxido de carbono. O hidrogênio, por sua vez, pode ser usado na síntese de amônia, na qual reage com nitrogênio. Tanto a reforma do gás natural quanto a síntese da amônia são reações de equilíbrio. Na figura, são dados os valores das constantes desses equilíbrios em função dos valores da temperatura. A curva de K_1 refere-se à reforma do gás natural e a de K_2 , à síntese da amônia. As constantes de equilíbrio estão expressas em termos de pressões parciais, em atm.



- a) Escreva a equação química balanceada que representa a reforma do principal componente do gás natural com vapor de água.
- b) Considere um experimento o a 450 °C, em que as pressões parciais de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e água são, respectivamente, 0,30; 0,40; 1,00 e 9,00 atm. Nessas condições, o sistema está em equilíbrio químico? Justifique sua resposta por meio de cálculos e análise da figura.
- c) A figura permite concluir que uma das reações é exotérmica e a outra, endotérmica. Qual é a reação exotérmica? Justifique sua resposta.

Resolução

a) Segundo as informações do enunciado, temos a seguinte reação balanceada (menores coeficientes inteiros):



Outros balanceamentos (com coeficientes proporcionais a 1:1:1:3) também são possíveis.

b) Para verificar se o sistema se encontra em equilíbrio devemos comparar o valor da constante de equilíbrio obtido pelo gráfico a

450 °C, com o valor do quociente reacional ($Q = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}}$) obtido

com os dados de pressões parciais fornecidos.

Se a reação estiver em equilíbrio pode-se afirmar que $Q = K_1$

$$Q = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} = \frac{0,40 \cdot 0,30^3}{1,00 \cdot 9,00} = 1,20 \cdot 10^{-3}$$

Logo, o sistema está em equilíbrio pois do gráfico, K_1 a 450 °C é $1,2 \cdot 10^{-3}$ (e portanto $Q = K_1$)

c) Pelo princípio de Le Chatelier, ao se diminuir a temperatura de uma reação cujo sentido direto é exotérmico, o equilíbrio se desloca buscando a formação de mais produtos:

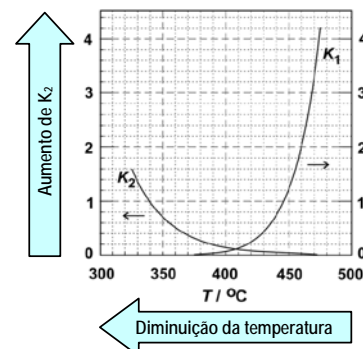
Diminuição de temperatura:

$$REAGENTES \xrightleftharpoons[endo]{exo} PRODUTOS$$

Deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de produtos (liberação de energia para o meio).

Esse deslocamento de equilíbrio é causado pelo aumento da constante de equilíbrio.

Desta forma, analisando o gráfico, temos que a reação que a reação exotérmica é a de síntese de amônia pois uma diminuição da temperatura causa um aumento da constante de equilíbrio K_2 (associada à síntese de amônia)



NOTAS:

(1) A constante de equilíbrio é uma grandeza termodinâmica que não possui unidade. Isso ocorre por se tratar de uma relação entre as

atividades de cada um dos participantes no equilíbrio, sendo que a atividade é uma grandeza adimensional. Idealmente, podemos aproximar a atividade pela relação entre a *concentração* e a *concentração padrão* (1 mol/L) para participantes em solução ou pela relação entre a *pressão* e a *pressão padrão* (1 bar) para participantes em fase gasosa.

Para um equilíbrio puramente gasoso:

$$k_{eq} = \frac{\text{atividade produtos}}{\text{atividade reagentes}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{produtos}}}{p_{\text{produtos, padrão}}} \right)}{\left(\frac{p_{\text{reagentes}}}{p_{\text{reagentes, padrão}}} \right)}$$

Desta forma, independentemente dos coeficientes estequiométricos, sabendo que $p_{X, \text{padrão}} = 1 \text{ bar}$, quando p_X é apresentada em *bar*, temos que todos os termos da relação são adimensionais.

Também vale que, por $p_{X, \text{padrão}} = 1 \text{ bar}$ ser unitária, temos a relação que informa o **valor numérico** da constante de equilíbrio, relação comumente passada no ensino médio.

$$k_{eq} \stackrel{N}{=} \frac{p_{\text{produtos, bar}}}{p_{\text{reagentes, bar}}} \text{ (adimensional)}$$

Além disso, é comum a utilização da aproximação de $1 \text{ bar} \cong 1 \text{ atm}$ (na realidade $1 \text{ bar} = 1,01325 \text{ atm}$). Desta forma, num equilíbrio gasoso, temos:

$$k_{eq} \stackrel{N}{=} \frac{p_{\text{produtos, atm}}}{p_{\text{reagentes, atm}}} \text{ (adimensional)}$$

Assim, os valores das constantes de equilíbrio apresentadas no gráfico deveriam ser adimensionais.

Analogamente, o valor do quociente reacional Q também é numericamente igual à relação entre as pressões (medidas em atm) e também adimensional.

(2) No item (b), foi considerado que o valor da constante de equilíbrio (e conseqüentemente do quociente reacional) é calculado levando em consideração os expoentes para as pressões parciais de CO , H_2 , CH_4 e H_2O iguais a 1, 3, 1 e 1, respectivamente (do balanceamento com menores números inteiros). Note que caso utilizássemos outros expoentes (de um balanceamento com mesma proporção estequiométrica), o resultado seria diferente.

Utilizamos estes expoentes baseados na unidade apresentada no gráfico para a constante de equilíbrio, que indica que a soma dos expoentes do denominador deve ser igual à soma dos expoentes do numerador mais 2. Entretanto, conforme apresentado acima, o valor da constante de equilíbrio não apresenta unidade e a forma correta de se abordar a questão deveria apresentar os coeficientes da constante de equilíbrio ou então qual dos inúmeros balanceamentos possíveis (todos proporcionais) que se deve levar em consideração para o cálculo da mesma.

QUESTÃO 03

Compostos de enxofre (IV) podem ser adicionados ao vinho como conservantes. A depender do pH do meio, irão predominar diferentes espécies químicas de S (IV) em solução aquosa, conforme mostra a tabela:

pH	composto de S (IV)
< 1,5	dióxido de enxofre hidratado, $\text{SO}_2(\text{aq})$
de 1,5 até 6,5	ion hidrogenossulfito hidratado, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$
> 6,5	ion sulfito hidratado, $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$

a) Em água, as espécies químicas $\text{SO}_2(\text{aq})$ e $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$ estão em equilíbrio. Escreva a equação química balanceada que representa esse equilíbrio.

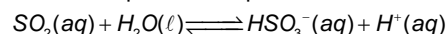
b) Explique por que, em soluções aquosas com pH baixo, predomina o $\text{SO}_2(\text{aq})$ e não o $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$.

c) Analisou-se uma amostra de vinho a 25°C , encontrando-se uma concentração de íons OH^- igual a $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$. Nessas condições, qual deve ser o composto de S (IV) predominante na solução? Explique sua resposta.

Dado — Produto iônico da água, a 25°C : $K_w = 1,0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$.

Resolução

a) O equilíbrio citado é representado por:



b) Um pH baixo implica em uma alta concentração de íons H^+ . Como a constante de equilíbrio é dada por $k = \frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]}$, temos que

quanto maior $[\text{H}^+]$, menor deve ser $[\text{HSO}_3^-]$ e maior deve ser $[\text{SO}_2]$

para que a relação atinja o equilíbrio (relação $\frac{[\text{HSO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]}$ se iguale

ao valor numérico da constante k).

Também podemos justificar pelo princípio de Le Chatelier, onde um aumento da concentração dos produtos desloca o equilíbrio no sentido de consumo de produtos (dentre os quais o HSO_3^-) e formação de reagentes (dentre os quais o SO_2).

c) Como o produto iônico da água a 25°C é dado por $k_w = [\text{H}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$, temos que, para $[\text{OH}^-]_{\text{eq}} = 1,0 \cdot 10^{-10}$:

$$[\text{H}^+]_{\text{eq}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-10}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Desta forma:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log 10^{-4} = 4$$

Da tabela do enunciado, temos que para pH entre 1,5 e 6,5 o composto predominante é o íon hidrogenossulfito aquoso $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$.

NOTAS:

(1) A constante de equilíbrio é uma grandeza termodinâmica que não possui unidade. Isso ocorre por se tratar de uma relação entre as atividades de cada um dos participantes no equilíbrio, sendo que a atividade é uma grandeza adimensional. Idealmente, podemos aproximar a atividade pela relação entre a *concentração* e a *concentração padrão* (1 mol/L) para participantes em solução ou pela relação entre a *pressão* e a *pressão padrão* (1 bar) para participantes em fase gasosa. Vale lembrar que a atividade é unitária para reagentes no estado líquido.

Para um equilíbrio puramente aquoso:

$$k_{eq} = \frac{\text{atividade produtos}}{\text{atividade reagentes}} = \frac{\left(\frac{[\text{produtos}]}{[\text{produtos}]_{\text{padrão}}} \right)}{\left(\frac{[\text{reagentes}]}{[\text{reagentes}]_{\text{padrão}}} \right)}$$

Desta forma, independentemente dos coeficientes estequiométricos, sabendo que $[X]_{\text{padrão}} = 1 \text{ mol/L}$, quando $[X]$ é apresentada em mol/L, temos que todos os termos da relação são adimensionais.

Também vale que, por $[X]_{\text{padrão}}$ ser unitária, temos a relação que informa o **valor numérico** da constante de equilíbrio, relação comumente passada no ensino médio.

$$k_{eq} \stackrel{N}{=} \frac{[\text{produtos}]_{\text{mol/L}}}{[\text{reagentes}]_{\text{mol/L}}} \text{ (adimensional)}$$

Assim, $k_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ [adimensional]}$ e não $k_w = 1,0 \cdot 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ como menciona o enunciado.

(2) O termo hidratado implica em uma substância que sofreu a adição de água em sua estrutura. Frequentemente é utilizado na descrição de sais que possuem adsorvidos em seus íons moléculas de água. Um exemplo bastante clássico é o sulfato de cobre II pentahidratado, cuja unidade de repetição no retículo cristalino seria $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os compostos que são descritos na tabela do enunciado estão aquosos (dissolvidos em água), e não hidratados, como menciona o enunciado.

QUESTÃO 04

Cinco cilindros, A, B, C, D e E, contêm gases diferentes. Cada um contém apenas um dos seguintes gases: monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, amônia e metano, não se sabendo, porém, qual gás está em qual cilindro. Com amostras dos gases, retiradas de cada cilindro, foram feitos os seguintes experimentos, a fim de identificá-los.

- I) Cada gás foi borbulhado em água, contendo algumas gotas de solução incolor de fenolftaleína. Apenas o do cilindro A produziu cor vermelha.
- II) O gás de cada cilindro foi borbulhado em água de cal. Apenas os gases dos cilindros C e D produziram precipitado.
- III) Os gases dos cilindros C e D foram borbulhados em uma solução aquosa ácida de permanganato de potássio, de coloração violeta. Apenas o gás do cilindro D descoloriu essa solução.
- IV) Os gases dos cilindros restantes (B e E) mostraram-se combustíveis. Ao passar os produtos da combustão dos gases desses dois cilindros por um tubo contendo cloreto de cálcio anidro, houve aumento de massa desse tubo apenas no caso do gás do cilindro B.

- a) Identifique os gases contidos nos cilindros A, B, C, D e E, preenchendo a tabela da folha de respostas.
- b) Escreva as equações químicas balanceadas das reações do item II.
- c) A reação que ocorre no item III é uma reação de precipitação, neutralização ou oxirredução? Explique, sem escrever a equação química, o que ocorre nessa transformação.

Dados:

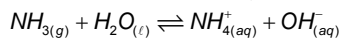
Sais de cálcio pouco solúveis em água	CaCO ₃ carbonato de cálcio	CaSO ₃ sulfito de cálcio	CaSO ₄ sulfato de cálcio	CaC ₂ O ₄ oxalato de cálcio
---------------------------------------	--	--	--	--

O cloreto de cálcio anidro é usado para absorver água.

cilindro	gás
A	
B	
C	
D	
E	

Resolução

a)
I – Ao borbulhar cada gás em água, o único que produz coloração vermelha na presença de fenolftaleína é o NH₃, pois é o único que em água confere ao meio característica básica, conforme a reação:

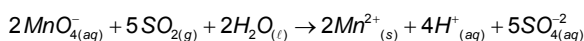


Portanto, o gás A é o NH₃.

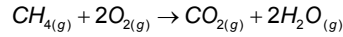
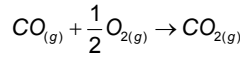
Obs.: A fenolftaleína é vermelha em meio básico e incolor em meio ácido.

II – Ao ser borbulhado em água de cal (solução de Ca(OH)₂) os dois únicos gases que formam precipitado na reação são CO₂ e SO₂, através de uma reação entre um óxido ácido (no caso, CO₂ e SO₂) com uma base produzindo sal e água (de acordo com as reações no item b). Logo tanto C quanto D podem ser CO₂ e SO₂.

III – Sabe-se que o permanganato é um forte oxidante. Logo, o gás que descolore a solução de permanganato de potássio (gás D) deve ser um que pode sofrer oxidação. Como o gás carbônico possui o carbono no seu máximo estado de oxidação (NOX = +4), temos que o gás C (não reage) é o CO₂ e o gás D (reage) é o SO₂ (que se oxida, formando SO₄²⁻; NOX_{enxofre} passa de +4 para +6). A reação responsável pelo descoloramento é um conhecido teste para detecção de SO₂ e pode ser representado pela equação química a seguir:



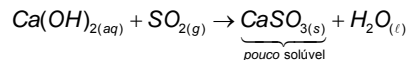
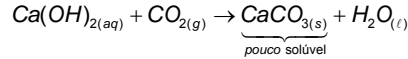
IV – Os gases restantes (que são combustíveis) são CO e CH₄.



Ao passar esses produtos pelo tubo de cloreto de cálcio anidro ocorre aumento de massa apenas para o resultado da combustão do gás B. Como somente a água é absorvida por este sal (hipótese do enunciado), o gás B é o CH₄ e o gás E é o CO.

Cilindro	Gás
A	NH ₃
B	CH ₄
C	CO ₂
D	SO ₂
E	CO

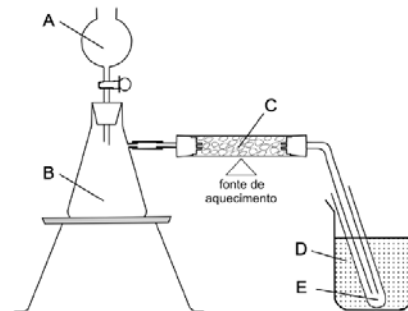
b) As equações são:



c) A reação que ocorre em III é de oxirredução. Somente o SO₂ consegue ser oxidado devido ao NOX do enxofre (SO₂ oxidado a SO₄²⁻) o que não pode acontecer no CO₂ já que neste composto o carbono tem NOX máximo. O KMnO₄ apresenta coloração violeta, onde o Mn tem NOX igual a +7, e se houve alteração de cor do meio é porque teve variação do NOX do Mn.

QUESTÃO 05

A aparelhagem, representada na figura, permite produzir acetileno (etino), a partir de carbeto de cálcio (CaC₂), por reação com água, utilizando-se, em seguida, o acetileno para produzir benzeno. Essa última reação ocorre usando-se ferro como catalisador, sob aquecimento.



- a) A primeira etapa desse processo consiste na reação de carbeto de cálcio com água. Escreva a equação química balanceada que representa essa transformação.
- b) A segunda etapa desse processo consiste na transformação catalisada de acetileno em benzeno. Escreva a equação química balanceada dessa reação.
- c) Para a produção de benzeno, a partir de carbeto de cálcio, utilizando a aparelhagem acima, que substâncias devem ser colocadas, quais se formam ou são recolhidas nas partes A, B, C, D e E da figura? Responda, preenchendo a tabela da folha de respostas.

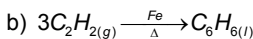
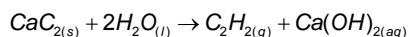
Dados: estados físicos nas condições ambientes

acetileno gás
benzeno líquido

		partes da aparelhagem		
Substâncias colocadas inicialmente em	A			
	B			
	C			
	D			
Substâncias formadas ou recolhidas em	B			
	C			
	E			

Resolução

a) A reação se dá com formação de acetileno (etino) e hidróxido de cálcio:

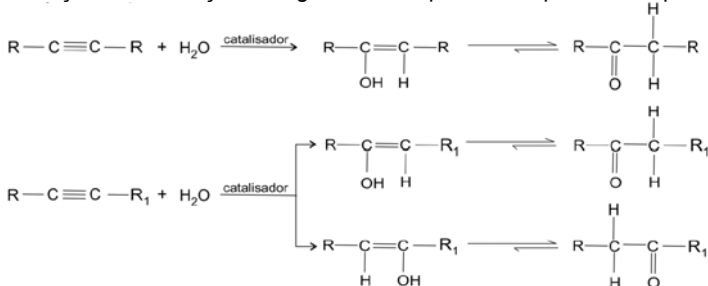


c) Em A temos água que é adicionada a carvão de cálcio (que está inicialmente em B). O produto desta reação formado em B são as substâncias $\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ (acetileno) e $\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$ (hidróxido de cálcio), além do excesso de água. O gás acetileno é então sujeito a um aquecimento na presença de ferro em C, formando benzeno (C_6H_6) inicialmente no estado gasoso, que é condensado em E, quando passa para as condições ambientes perdendo calor para uma substância que absorva a energia (se aquecendo), que se encontra em D.

		partes da aparelhagem	
Substâncias colocadas inicialmente em	A		$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
	B		$\text{CaC}_{2(s)}$
	C		$\text{Fe}_{(s)}$
	D		$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ou outra substância que absorva calor.
Substâncias formadas ou recolhidas em	B		$\text{C}_2\text{H}_{2(g)}$ / $\text{Ca}(\text{OH})_{2(aq)}$ / H_2O
	C		$\text{C}_6\text{H}_{6(g)}$
	E		$\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$

QUESTÃO 06

A reação de hidratação de alguns alcinos pode ser representada por



em que R e R_1 são dois grupos alquila diferentes.

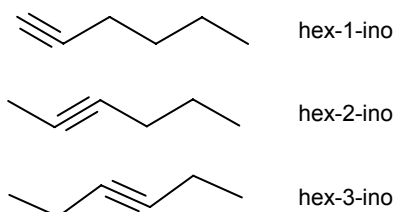
- a) Escreva as fórmulas estruturais dos isômeros de fórmula C_6H_{10} que sejam hexinos de cadeia aberta e não ramificada.
 b) A hidratação de um dos hexinos do item anterior produz duas cetonas diferentes, porém isoméricas. Escreva a fórmula estrutural desse alcino e as fórmulas estruturais das cetonas assim formadas.
 c) A hidratação do hex-3-ino (3-hexino) com água monodeuterada (HOD) pode ser representada por:



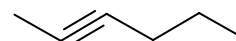
Escreva as fórmulas estruturais de X, Y e Z. Não considere a existência de isomeria cis-trans.

Resolução

a) As fórmulas estruturais dos isômeros são:



b) O Alcino que produz as cetonas diferentes porém isoméricas é hex-2-ino, de fórmula estrutural, que devido à sua assimetria se enquadra no segundo exemplo do enunciado.

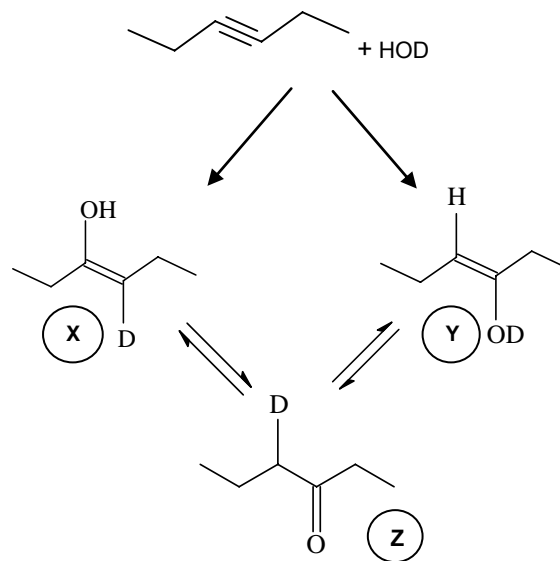


O hex-1-ino forma aldeído (insaturação no carbono primário) e cetona e o hex-3-ino não forma cetonas isoméricas (forma uma única cetona) devido à sua simetria.

As cetonas isômeras produzidas são:



c) As fórmulas estruturais são:



QUESTÃO 07

O titânio pode ser encontrado no mineral ilmenita, FeTiO_3 . O metal ferro e o óxido de titânio (IV) sólido podem ser obtidos desse mineral, a partir de sua reação com monóxido de carbono. Tal reação forma, além dos produtos indicados, um composto gasoso.

- a) Escreva a equação química balanceada da reação da ilmenita com monóxido de carbono, formando os três produtos citados.
 b) Um outro método de processamento do mineral consiste em fazer a ilmenita reagir com cloro e carvão, simultaneamente, produzindo cloreto de titânio (IV), cloreto de ferro (III) e monóxido de carbono. Considere que, na ilmenita, o estado de oxidação do ferro é +2. Preencha a tabela da folha de respostas, indicando, para a reação descrita neste item, todos os elementos que sofrem oxidação ou redução e também a correspondente variação do número de oxidação.

c) Que massa de ferro pode ser obtida, no máximo, a partir de $1,0 \times 10^3$ mols de ilmenita? Mostre os cálculos.

Dados: massas molares (g/mol)

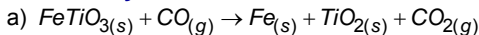
O 16

Ti 48

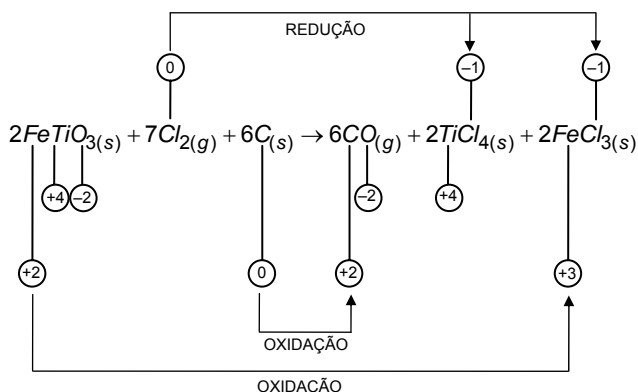
Fe 56

	elementos	variação do número de oxidação
sofre oxidação		
sofre redução		

Resolução



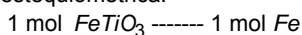
b) Esta reação pode ser representada pela equação balanceada abaixo, com os respectivos números de oxidação de cada elemento abaixo dos símbolos dos mesmos:



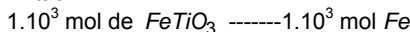
A tabela pode ser então preenchida da seguinte forma:

	elementos	variação do número de oxidação
sofre oxidação	Ferro Carbono	De +2 para +3 ($\Delta = +1$) De 0 para +2 ($\Delta = +2$)
sofre redução	Cloro	De 0 para -1 ($\Delta = -1$)

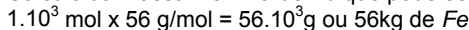
c) Da reação equacionada no item (a), temos a seguinte proporção estequiométrica:



Então:

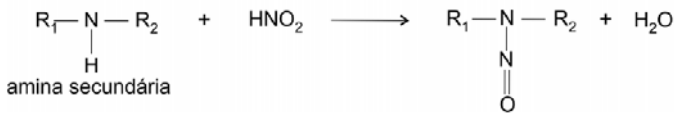
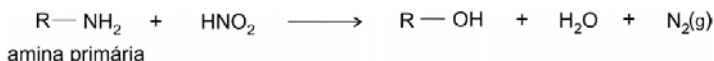


Cálculo da massa máxima de Fe que pode ser obtida:

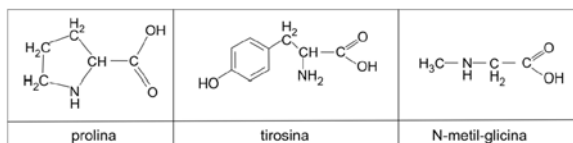


QUESTÃO 08

Aminas primárias e secundárias reagem diferentemente com o ácido nítrico:



a) A liberação de N_2 (g), que se segue à adição de HNO_2 , permite identificar qual dos seguintes aminoácidos?



Explique sua resposta.

Uma amostra de 1,78 g de certo α -aminoácido (isto é, um aminoácido no qual o grupo amino esteja ligado ao carbono vizinho ao grupo $-CO_2H$) foi tratada com HNO_2 , provocando a liberação de nitrogênio gasoso. O gás foi recolhido e, a 25 °C e 1 atm, seu volume foi de 490 mL.

- b) Utilizando tais dados experimentais, calcule a massa molar desse α -aminoácido, considerando que 1 mol de α -aminoácido produz 1 mol de nitrogênio gasoso.
c) Escreva a fórmula estrutural plana desse α -aminoácido, sabendo-se que, em sua estrutura, há um carbono assimétrico.

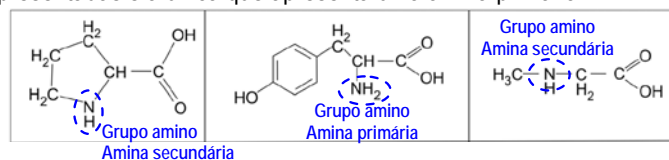
Dados:

a 25 °C e 1 atm, volume molar = 24,5 L/mol ;

massas molares (g/mol): H 1 ; C 12 ; N 14 ; O 16.

Resolução

a) Segundo o enunciado, a liberação de N_2 permitirá identificar a presença de amina primária. Desta forma, este teste identifica o aminoácido tirosina pois das três estruturas de aminoácidos apresentadas é a única que apresenta uma amina primária.



b) Da proporção estequiométrica fornecida temos que:



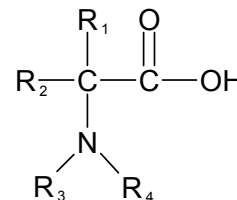
Sabendo que o volume molar de um gás a 24,5 L/mol, podemos calcular a quantidade em mols de N_2 formado:

$24,5$ L ---- 1mol
 $0,49$ L ---- x $x = 2.10^{-2}$ mol

Como os números de mols do aminoácido e de N_2 envolvidos na reação são iguais, pode-se calcular a massa molar (M) do aminoácido sabendo-se que a massa da amostra que reagiu foi de 1,78 g:

$n = \frac{m}{M} \Rightarrow M = \frac{m}{n} = \frac{1,78}{2 \cdot 10^{-2}} = 89$ g / mol

c) Como se trata de um α -aminoácido, a estrutura genérica para o mesmo é dada abaixo:



Com R_1, R_2, R_3 e R_4 grupos quaisquer.

Desta forma, como a massa molar do aminoácido é 89, pode-se calcular a soma das massas molares dos grupos R (M_R):

$M_R + 12 \cdot 2 + 16 \cdot 2 + 14 + 1 = 89 \Rightarrow M_R = 18$

Conclui-se, portanto que devemos ter na composição dos grupos R as seguintes possibilidades de átomos (com soma de massas molares igual a 18):

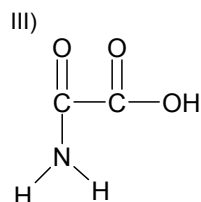
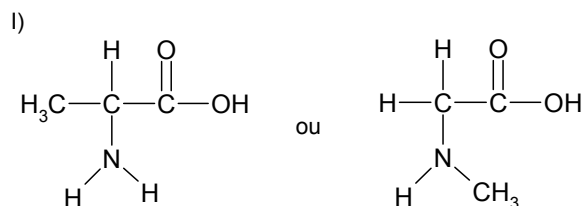
- I) 1 carbono (M = 12) e 6 hidrogênios (M = 1).
- II) 1 nitrogênio (M = 14) e 4 hidrogênios (M = 1)
- III) 1 oxigênio (M = 16) e 2 hidrogênios (M = 1)
- IV) 18 hidrogênios (M = 1)

Analisando cada uma das possibilidades:

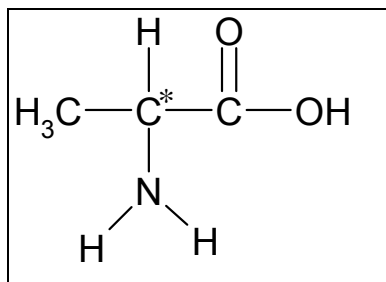
- I) Caso façamos uma ligação com carbono, ainda teríamos 6 elétrons livres na estrutura, sendo necessários exatamente 6 hidrogênios. Logo esta possibilidade é viável.
- II) Caso façamos uma ligação com nitrogênio, ainda teríamos 5 elétrons livres, sendo necessários 5 hidrogênios. Logo essa possibilidade não é possível.
- III) Caso tenhamos uma ligação com o oxigênio, ainda teríamos 4 elétrons livres, podendo, sendo necessários 4 hidrogênios, ou 2 hidrogênios e uma ligação dupla. Logo esta possibilidade também é viável.

IV) Caso tenhamos apenas hidrogênios, a única possibilidade viável é com $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, tendo portanto apenas 4 hidrogênios. Logo essa possibilidade não é possível.

Desta forma, temos as seguintes possíveis estruturas:

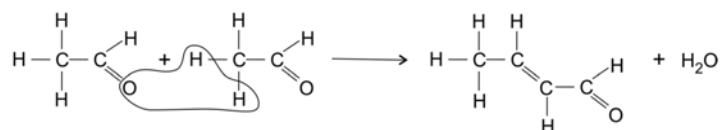


Entretanto, ainda é dada a informação de que em sua estrutura devemos ter um carbono assimétrico. Logo, a fórmula estrutural do aminoácido só pode ser a seguinte (trata-se da alanina):



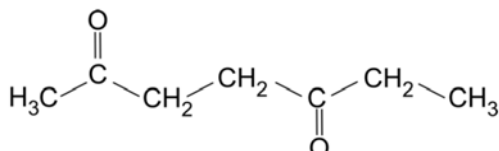
QUESTÃO 09

Na chamada condensação aldólica intermolecular, realizada na presença de base e a uma temperatura adequada, duas moléculas de compostos carbonílicos (iguais ou diferentes) reagem com formação de um composto carbonílico insaturado. Nessa reação, forma-se uma ligação dupla entre o carbono carbonílico de uma das moléculas e o carbono vizinho ao grupo carbonila da outra, com eliminação de uma molécula de água.



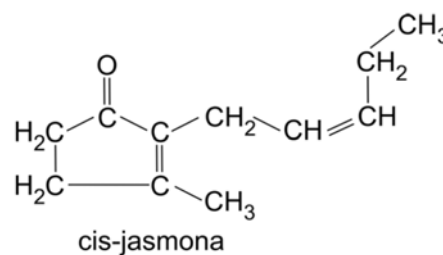
Analogamente, em certos compostos di-carbonílicos, pode ocorrer uma condensação aldólica intramolecular, formando-se compostos carbonílicos cíclicos insaturados.

a) A condensação aldólica intramolecular do composto di-carbonílico



pode produzir duas ciclopentenonas ramificadas, que são isoméricas. Mostre as fórmulas estruturais planas desses dois compostos.

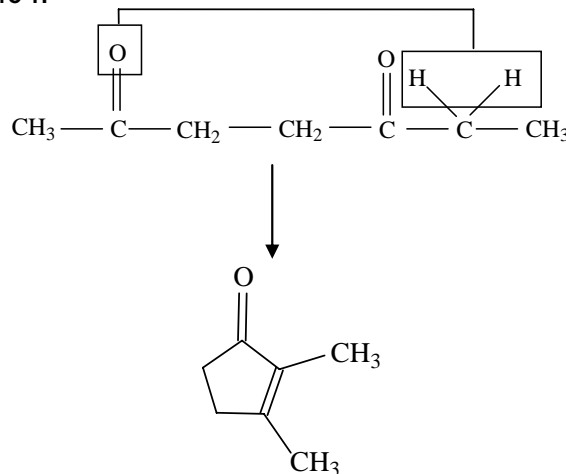
b) A condensação aldólica intramolecular de determinado composto di-carbonílico, X, poderia produzir duas ciclopentenonas ramificadas. No entanto, forma-se apenas a cis-jasmona, que é a mais estável. Mostre a fórmula estrutural plana do composto X.



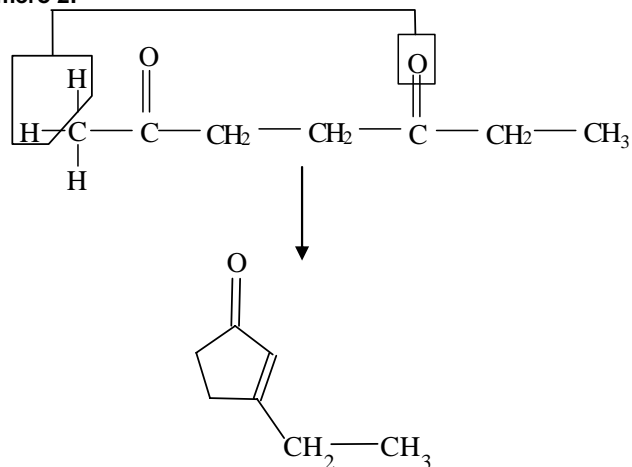
Resolução

a) Para esta reação, o oxigênio se liga aos dois átomos de hidrogênio vizinhos à outra carbonila (Carbono α). Assim, para a condensação aldólica intramolecular do composto fornecido resultar em dois compostos isoméricos, temos:

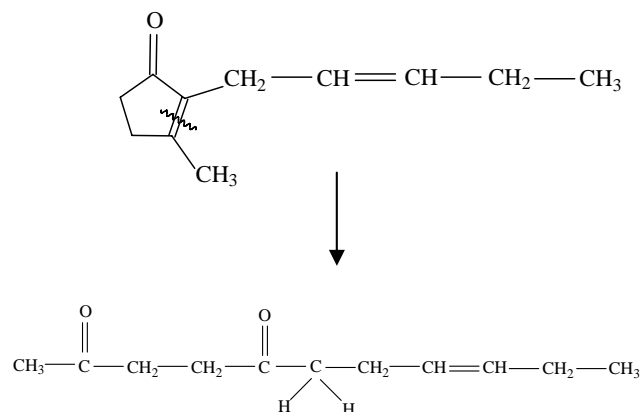
Isômero 1:



Isômero 2:



b) Fazendo o caminho inverso:

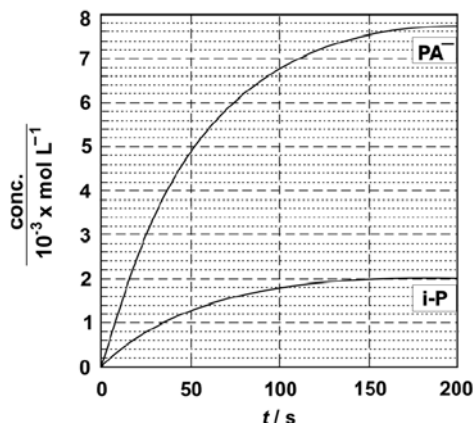


QUESTÃO 10

Pilocarpina (P) é usada no tratamento do glaucoma. Em meio alcalino, sofre duas reações simultâneas: isomerização, formando isopilocarpina (i-P) e hidrólise, com formação de pilocarpato (PA^-). Em cada uma dessas reações, a proporção estequiométrica entre o reagente e o produto é de 1 para 1.

Num experimento, a 25 °C, com certa concentração inicial de pilocarpina e excesso de hidróxido de sódio, foram obtidas as curvas de concentração de i-P e PA^- em função do tempo, registradas no gráfico.

Considere que, decorridos 200 s, a reação se completou, com consumo total do reagente pilocarpina.



- a) Para os tempos indicados na tabela da folha de respostas, complete a tabela com as concentrações de i-P e PA^- .
- b) Complete a tabela com as concentrações do reagente P.
- c) Analisando as curvas do gráfico, qual das duas reações, a de isomerização ou a de hidrólise, ocorre com maior velocidade? Explique.

tempo/s	0	100	200
$[i-P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$			
$[PA^-]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$			
$[P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$			

Resolução

a) Para completar a tabela com as concentrações de i-P e PA^- , basta fazermos uma leitura do gráfico.

tempo/s	0	100	200
$[i-P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0	1,8	2,0
$[PA^-]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0	6,8	7,7
$[P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$			

b) Para completar a tabela com as concentrações do reagente P, deve-se inicialmente fazer a somatória das concentrações finais de i-P e PA^- , pois no instante final (200s) todo o reagente foi consumido se transformando em produtos, e a proporção estequiométrica entre o reagente e cada um dos produtos é de 1:1.

$$[P]_0 = [i-P]_{200} + [PA^-]_{200} = 2,0 \cdot 10^{-3} + 7,7 \cdot 10^{-3} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

No instante 100s o valor da concentração de P é dado pela diferença entre o valor inicial da concentração de P e soma das concentrações de i-P e PA^- (quantidade que ainda não reagiu).

$$[P]_{100} = [P]_0 - ([i-P]_{100} + [PA^-]_{100}) = 9,7 \cdot 10^{-3} - (1,8 + 6,8) \cdot 10^{-3} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

A tabela preenchida é mostrada abaixo.

tempo/s	0	100	200
$[i-P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0	1,8	2,0
$[PA^-]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0	6,8	7,7
$[P]/10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	9,7	1,1	0

c) A reação de hidrólise (que converte P em PA^-) é mais rápida que a de isomerização (que converte P em i-P). O cálculo da velocidade média (V_m) de cada uma das reações é mostrado abaixo:

V_m para a reação de isomerização:

$$V_m = \frac{\Delta[i-P]}{\Delta t} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{200} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

V_m para a reação de hidrólise:

$$V_m = \frac{\Delta[PA^-]}{\Delta t} = \frac{7,7 \cdot 10^{-3}}{200} = 3,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$