

Questão 1

“Palíndromo – Diz-se da frase ou palavra que, ou se leia da esquerda para a direita, ou da direita para a esquerda, tem o mesmo sentido.”

Aurélio. Novo Dicionário da Língua Portuguesa, 2ª ed., 40ª imp., Rio de Janeiro, Ed. Nova Fronteira, 1986, p. 1251.

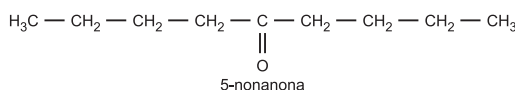
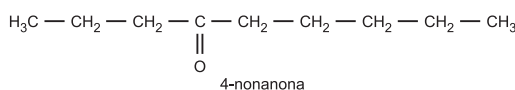
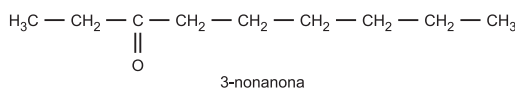
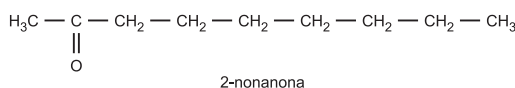
“Roma me tem amor” e “a nonanona” são exemplos de palíndromo.

A nonanona é um composto de cadeia linear. Existem quatro nonanonas isômeras.

- Escreva a fórmula estrutural de cada uma dessas nonanonas.
- Dentre as fórmulas do item a, assinale aquela que poderia ser considerada um palíndromo.
- De acordo com a nomenclatura química, podem-se dar dois nomes para o isômero do item b. Quais são esses nomes?

Resposta

a) As nonanonas isômeras são:



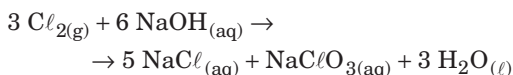
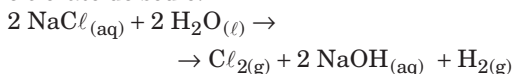
b) Somente a 5-nonanona pode ser considerada um palíndromo.

c) O nome oficial (IUPAC) é 5-nonanona. Um outro nome histórico seria *di-n-butilcetona* (*di-1-butilcetona*).

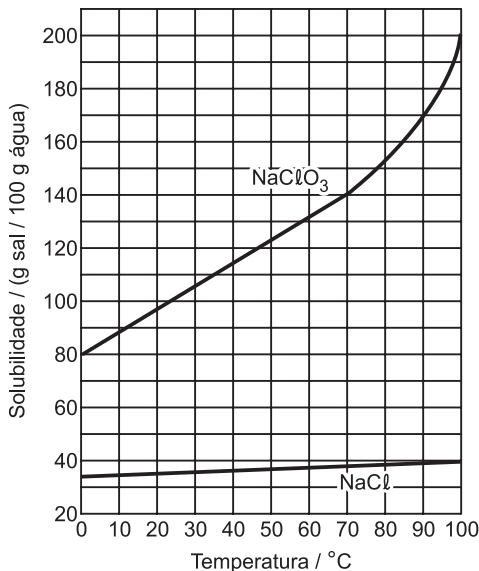
Comentário: foi considerada “fórmula estrutural palíndromo” somente aquela na qual o grupo cetona está posicionado no centro. Caso fosse levado em conta o fato de que todas as fórmulas estruturais planas têm o mesmo significado químico ao serem interpretadas da direita para a esquerda e da esquerda para a direita, a questão não teria sentido.

Questão 2

Industrialmente, o clorato de sódio é produzido pela eletrólise da salmoura* aquecida, em uma cuba eletrolítica, de tal maneira que o cloro formado no anodo se misture e reaja com o hidróxido de sódio formado no catodo. A solução resultante contém cloreto de sódio e clorato de sódio.



Ao final de uma eletrólise de salmoura, retiraram-se da cuba eletrolítica, a 90°C, 310 g de solução aquosa saturada tanto de cloreto de sódio quanto de clorato de sódio. Essa amostra foi resfriada a 25°C, ocorrendo a separação de material sólido.



- a) Quais as massas de cloreto de sódio e de clorato de sódio presentes nos 310 g da amostra retirada a 90°C? Explique.
 b) No sólido formado pelo resfriamento da amostra a 25°C, qual o grau de pureza (% em massa) do composto presente em maior quantidade?
 c) A dissolução, em água, do clorato de sódio libera ou absorve calor? Explique.

* salmoura = solução aquosa saturada de cloreto de sódio

Resposta

a) Pelo gráfico de solubilidade, para solução saturada, a 90°C, temos:

$$\begin{aligned} \text{massa de NaCl} &= 40 \text{ g} \\ \text{massa de NaClO}_3 &= 170 \text{ g} \\ \text{massa de H}_2\text{O} &= 100 \text{ g} \\ & \underline{\hspace{1.5cm}} \\ & 310 \text{ g de solução} \end{aligned}$$

Na cuba, a massa da solução é também de 310 g. Então as massas de NaCl e NaClO₃ são, respectivamente, 40 g e 170 g.

b) O gráfico mostra que, a 25°C, continuam em solução, em 100 g de H₂O, aproximadamente 38 g de NaCl e 100 g de NaClO₃. Assim, a massa de material cristalizado é formada por 2 g de NaCl e 70 g de NaClO₃.

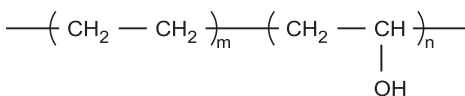
Cálculo do grau de pureza de NaClO₃:

$$\frac{70}{72} \cdot 100\% = 97,2\%$$

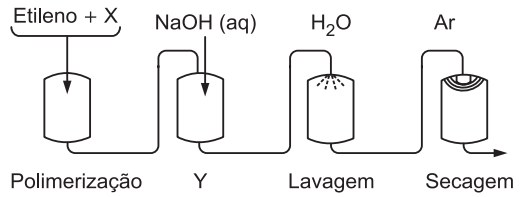
c) A dissolução, em água, do NaClO₃ aumenta com o aumento da temperatura como pode ser observado no gráfico. Portanto, o processo absorve calor (endotérmico).

Questão 3

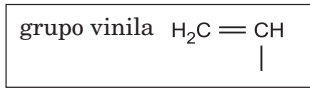
Para aumentar a vida útil de alimentos que se deterioram em contacto com o oxigênio do ar, foram criadas embalagens compostas de várias camadas de materiais poliméricos, um dos quais é pouco resistente à umidade, mas não permite a passagem de gases. Este material, um copolímero, tem a seguinte fórmula



e é produzido por meio de um processo de quatro etapas, esquematizado abaixo.



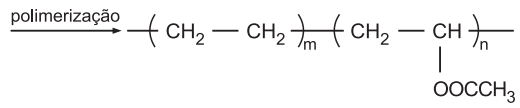
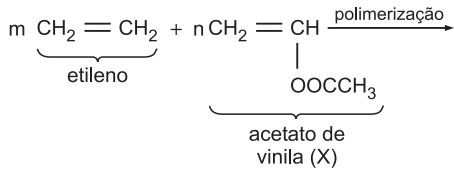
- a) Dentre os compostos, vinilbenzeno (estireno), acetato de vinila, propeno, propenoato de metila, qual pode ser o monômero X? Dê sua fórmula estrutural.



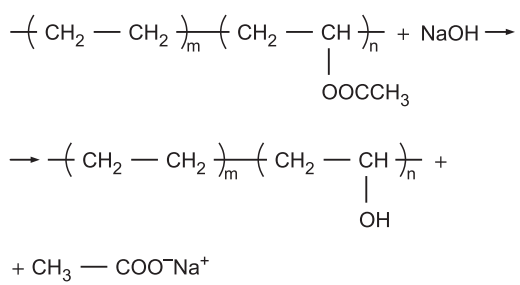
- b) Escreva a equação química que representa a transformação que ocorre na etapa Y do processo.

Resposta

- a) O composto X é o acetato de vinila:

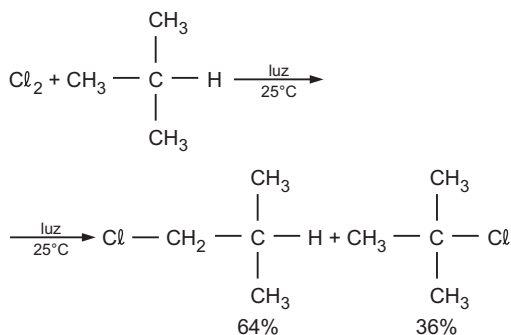
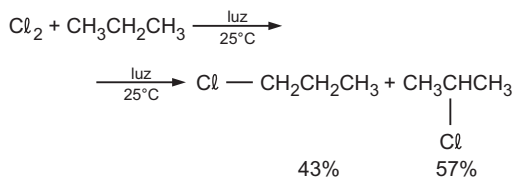


- b) A reação que ocorre na etapa Y é uma hidrólise básica (saponificação):



Questão 4

Alcanos reagem com cloro, em condições apropriadas, produzindo alcanos monoclorados, por substituição de átomos de hidrogênio por átomos de cloro, como esquematizado:



Considerando os rendimentos percentuais de cada produto e o número de átomos de hidrogênio de mesmo tipo (primário, secundário ou terciário), presentes nos alcanos acima, pode-se afirmar que, na reação de cloração, efetuada a 25°C,

- um átomo de hidrogênio terciário é cinco vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.
- um átomo de hidrogênio secundário é quatro vezes mais reativo do que um átomo de hidrogênio primário.

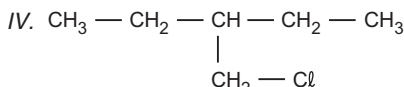
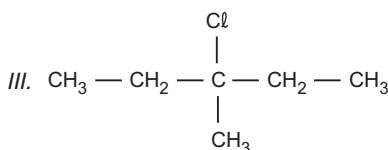
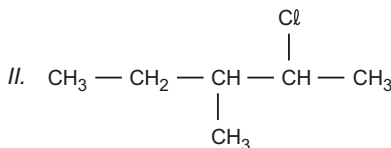
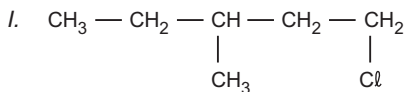
Observação: Hidrogênios primário, secundário e terciário são os que se ligam, respectivamente, a carbonos primário, secundário e terciário.

A monocloração do 3-metilpentano, a 25°C, na presença de luz, resulta em quatro produtos, um dos quais é o 3-cloro-3-metilpentano, obtido com 17% de rendimento.

- Escreva a fórmula estrutural de cada um dos quatro produtos formados.
- Com base na porcentagem de 3-cloro-3-metilpentano formado, calcule a porcentagem de cada um dos outros três produtos.

Resposta

a) Os produtos monoclorados derivados do 3-metilpentano são:



b) • Cálculo de % do composto I:

$$\frac{\text{III}}{\text{I}} : \frac{n^\circ H_{\text{terc.}}}{n^\circ H_{\text{prim.}}} \cdot \frac{\text{reat. } H_{\text{terc.}}}{\text{reat. } H_{\text{prim.}}} = \frac{1}{6} \cdot \frac{5}{1} = \frac{5}{6} \text{ ou } \frac{17\%}{20,4\%}$$

• Cálculo de % do composto IV:

$$\frac{\text{III}}{\text{IV}} : \frac{n^\circ H_{\text{terc.}}}{n^\circ H_{\text{prim.}}} \cdot \frac{\text{reat. } H_{\text{terc.}}}{\text{reat. } H_{\text{prim.}}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{5}{1} = \frac{5}{3} \text{ ou } \frac{17\%}{10,2\%}$$

• Cálculo de % do composto II:

$$100\% - (17\% + 20,4\% + 10,2\%) = 52,4\%$$

ou

$$\frac{\text{II}}{\text{I}} : \frac{n^\circ H_{\text{sec.}}}{n^\circ H_{\text{prim.}}} \cdot \frac{\text{reat. } H_{\text{sec.}}}{\text{reat. } H_{\text{prim.}}} = \frac{4}{6} \cdot \frac{4}{1} = \frac{16}{6} \text{ ou } \frac{54,4\%}{20,4\%}$$

Comentário: a diferença de 2% nos resultados decorre, dentre outros fatores, do fato de as reatividades relativas estarem aproximadas.

Questão 5

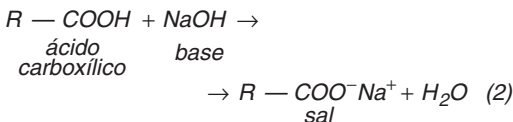
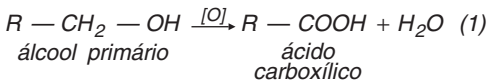
Um ácido monocarboxílico saturado foi preparado pela oxidação de 2,0 g de um álcool primário, com rendimento de 74%. Para identificar o ácido formado, efetuou-se sua titulação com solução aquosa de hidróxido de sódio de concentração igual a 0,20 mol L⁻¹. Gastaram-se 100 mL para consumir todo o ácido.

Elemento	H	C	O
massa molar/g mol ⁻¹	1	12	16

- a) Determine a massa molar do álcool empregado.
 b) Escreva a fórmula molecular do ácido carboxílico resultante da oxidação do álcool primário.
 c) Escreva as fórmulas estruturais dos ácidos carboxílicos, cuja fórmula molecular é a obtida no item b.

Resposta

a) Podemos representar a oxidação de um álcool primário (1) e de neutralização de um ácido monocarboxílico (2) por:



Cálculo da massa molar do álcool primário:

$$\frac{2,0 \text{ g álcool}}{0,1 \text{ L solução alcalina}} \cdot \frac{1 \text{ L solução alcalina}}{0,20 \text{ mol NaOH}} \cdot \text{conc. molar}$$

$$\frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol ácido}} \cdot \frac{1 \text{ mol ácido}}{1 \text{ mol álcool primário}}$$

equação 1
equação 2

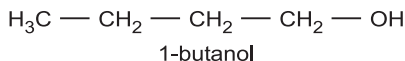
$$\frac{74 \text{ g álcool primário}}{100 \text{ g álcool}} = 74 \text{ g/mol}$$

rendimento equação 1

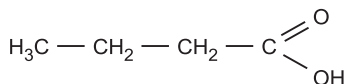
b) Os álcoois obedecem a fórmula geral C_nH_{2n+2}O. Então:

$$12 \cdot n + 1 \cdot (2 \cdot n + 2) + 16 \cdot 1 = 74 \text{ g/mol} \Rightarrow n = 4$$

O álcool primário da fórmula molecular C₄H₁₀O é:

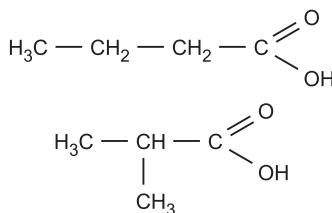


A oxidação do 1-butanol forma o ácido carboxílico:



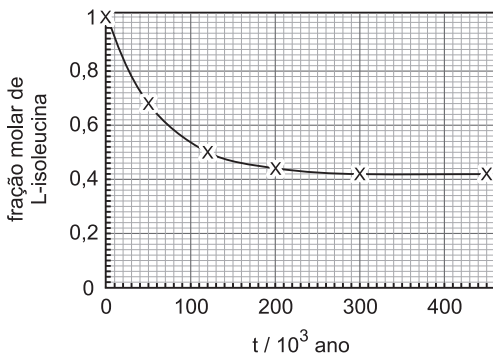
Fórmula molecular: C₄H₈O₂

c) Os ácidos carboxílicos isômeros de fórmula C₄H₈O₂ são:



Questão 6

A L-isoleucina é um aminoácido que, em milhares de anos, se transforma no seu isômero, a D-isoleucina. Assim, quando um animal morre e aminoácidos deixam de ser incorporados, o quociente entre as quantidades, em mol, de D-isoleucina e de L-isoleucina, que é igual a zero no momento da morte, aumenta gradativamente até atingir o valor da constante de equilíbrio. A determinação desses aminoácidos, num fóssil, permite datá-lo. O gráfico traz a fração molar de L-isoleucina, em uma mistura dos isômeros D e L, em função do tempo.



- a) Leia no gráfico as frações molares de L-isoleucina indicadas com uma cruz e construa uma tabela com esses valores e com os tempos correspondentes.
 b) Complete sua tabela com os valores da fração molar de D-isoleucina formada nos tempos indicados. Explique.
 c) Calcule a constante do equilíbrio da isomerização



d) Qual é a idade de um osso fóssil em que o quociente entre as quantidades de D-isoleucina e L-isoleucina é igual a 1?

Resposta

a) e b)

Tabela de Frações Molares × Tempo

Tempo (10 ³ anos)	0	50	120	200	300	450
L-isoleucina	1,00	0,68	0,50	0,44	0,42	0,42
D-isoleucina	0,00	0,32	0,50	0,56	0,58	0,58

c) Cálculo da constante do equilíbrio da isomerização:

$$K_C = \frac{[D\text{-isoleucina}]}{[L\text{-isoleucina}]} = \frac{0,58}{0,42}$$

$$K_C = \frac{0,58}{0,42} \approx 1,38$$

d) O quociente igual a 1 entre as quantidades D-isoleucina e L-isoleucina significa que estas quantidades são iguais, em outras palavras, frações molares iguais a 0,50. Lendo a tabela, derivada do gráfico, dos itens a e b, temos o tempo correspondente:

$$120 \cdot 10^3 \text{ anos (120 000 anos)}$$

Questão 7

Uma jovem senhora, não querendo revelar sua idade, a não ser às suas melhores amigas, convidou-as para festa de aniversário, no sótão de sua casa, que mede 3,0 m × 2,0 m × 2,0 m. O bolo de aniversário tinha velas em número igual à idade da jovem senhora, cada uma com 1,55 g de parafina. As velas foram queimadas inteiramente, numa reação de combustão completa. Após a queima, a porcentagem de gás carbônico, em volume, no sótão, medido nas condições-ambiente, aumentou de 0,88 %. Considere que esse aumento resultou, exclusivamente, da combustão das velas.

Dados:

massa molar da parafina, C₂₂H₄₆ = 310 g mol⁻¹

volume molar dos gases nas condições-ambiente de pressão e temperatura = 24 L mol⁻¹

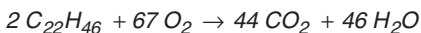
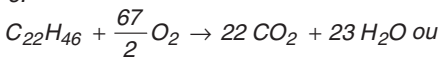
a) Escreva a equação de combustão completa da parafina.

b) Calcule a quantidade de gás carbônico, em mols, no sótão, após a queima das velas.

c) Qual é a idade da jovem senhora? Mostre os cálculos.

Resposta

a) A equação de combustão completa da parafina é:



b) Volume do sótão: 3,0 · 2,0 · 2,0 = 12,0 m³ = 12 · 10³ L.

$$12 \cdot 10^3 \text{ L ar} \cdot \frac{0,88 \text{ L } CO_2}{100 \text{ L ar}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{24 \text{ L } CO_2} =$$

$$= 4,4 \text{ mols } CO_2$$

Comentário: foi desprezada a pequena quantidade inicial de CO₂ existente no ar atmosférico.

c) Cálculo do número de mols de CO₂ liberado por vela:

$$1,55 \text{ g } C_{22}H_{46} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_{22}H_{46}}{310 \text{ g } C_{22}H_{46}} \cdot \frac{22 \text{ mols } CO_2}{1 \text{ mol } C_{22}H_{46}} =$$

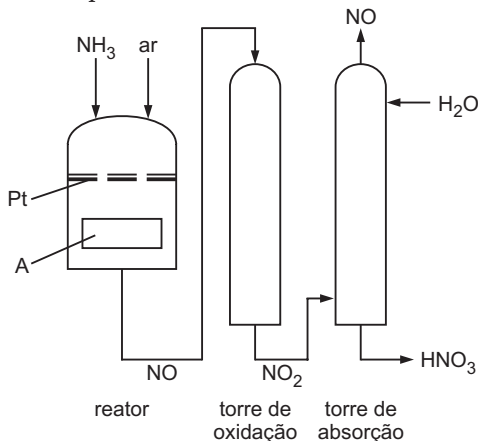
$$= 0,11 \text{ mol } CO_2$$

Cálculo de idade da jovem senhora:

$$4,4 \text{ mols } CO_2 \cdot \frac{1 \text{ vela}}{0,11 \text{ mol } CO_2} \cdot \frac{1 \text{ ano}}{1 \text{ vela}} = 40 \text{ anos}$$

Questão 8

Ácido nítrico é produzido pela oxidação de amônia com excesso de oxigênio, sobre um catalisador de platina, em uma seqüência de reações exotérmicas. Um esquema simplificado desse processo é



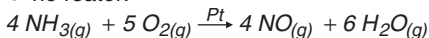
a) Escreva as equações químicas balanceadas das reações que ocorrem no reator, na torre de oxidação e na torre de absorção. Note que, desta última, sai $\text{NO}(\text{g})$, nela gerado. A maior parte desse gás é aproveitada na própria torre, onde há oxigênio em excesso. Duas reações principais ocorrem nessa torre.

b) A velocidade da reação que ocorre na torre de oxidação, ao contrário da velocidade da maioria das reações químicas, diminui com o aumento da temperatura. Baseando-se em tal informação, explique o que deve ser o dispositivo A.

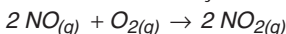
Resposta

a) O método industrial conhecido como Processo Ostwald apresenta as seguintes reações químicas:

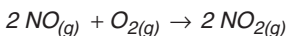
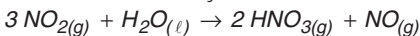
• no reator:



• na torre de oxidação:



• na torre de absorção:



b) O dispositivo A é um trocador de calor que serve para regular (diminuir) a temperatura do reator.

Questão 9

Recentemente, foi lançado no mercado um tira-manchas, cujo componente ativo é $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Este, ao se dissolver em água, libera peróxido de hidrogênio, que atua sobre as manchas.

a) Na dissolução desse tira-manchas, em água, forma-se uma solução neutra, ácida ou básica? Justifique sua resposta por meio de equações químicas balanceadas.

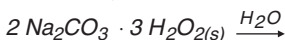
b) A solução aquosa desse tira-manchas (incolor) descora rapidamente uma solução aquosa de iodo (marrom). Com base nos potenciais-padrão de redução indicados, escreva a equação química que representa essa transformação.

c) No experimento descrito no item b, o peróxido de hidrogênio atua como oxidante ou como redutor? Justifique.

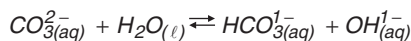
Semi-reação de redução	$E^\theta_{\text{redução}}/\text{volt}$
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$	1,77
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-(\text{aq})$	0,54
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0,15

Resposta

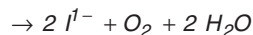
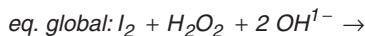
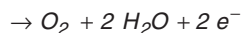
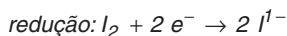
a) Dissolução do tira-manchas em água:



A solução resultante da dissolução do tira-manchas em água é alcalina devido à hidrólise dos íons carbonato:



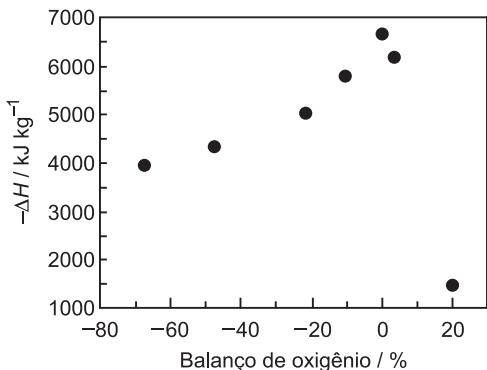
b) No descolorimento da solução aquosa de iodo estão envolvidas as seguintes transformações:



c) Como o H_2O_2 sofre oxidação, produzindo O_2 , atua no processo redox como agente redutor.

Questão 10

Define-se balanço de oxigênio de um explosivo, expresso em percentagem, como a massa de oxigênio faltante (sinal negativo) ou em excesso (sinal positivo), desse explosivo, para transformar todo o carbono, se houver, em gás carbônico e todo o hidrogênio, se houver, em água, dividida pela massa molar do explosivo e multiplicada por 100. O gráfico a seguir traz o calor liberado na decomposição de diversos explosivos, em função de seu balanço de oxigênio.



Um desses explosivos é o tetranitrato de pentaeritritol (PETN, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}$). A equação química da decomposição desse explosivo pode ser obtida, seguindo-se as seguintes regras:

– Átomos de carbono são convertidos em monóxido de carbono.

– Se sobrar oxigênio, hidrogênio é convertido em água.

– Se ainda sobrar oxigênio, monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono.

– Todo o nitrogênio é convertido em nitrogênio gasoso diatômico.

a) Escreva a equação química balanceada para a decomposição do PETN.

b) Calcule, para o PETN, o balanço de oxigênio.

c) Calcule o ΔH de decomposição do PETN, utilizando as entalpias de formação das substâncias envolvidas nessa transformação.

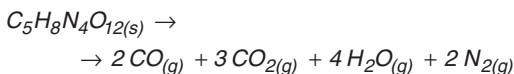
d) Que conclusão é possível tirar, do gráfico apresentado, relacionando calor liberado na decomposição de um explosivo e seu balanço de oxigênio?

Substância	O	PETN
massa molar / g mol^{-1}	16	316

Substância	PETN(s)	CO_2 (g)	CO (g)	H_2O (g)
Entalpia de formação kJ mol^{-1}	-538	-394	-110	-242

Resposta

a) A decomposição do PETN pode ser representada pela seguinte equação química balanceada:



b) Cálculo da massa de oxigênio faltante na decomposição de 1 mol de PETN:



$$2 \text{ mols CO} \cdot \frac{1 \text{ mol } [\text{O}]}{1 \text{ mol CO}} \cdot \frac{16 \text{ g } [\text{O}]}{1 \text{ mol } [\text{O}]} = 32 \text{ g } [\text{O}]$$

eq. química m. molar

O cálculo do balanço de oxigênio é feito utilizando-se a seguinte expressão:

$$\text{balanço} = \frac{-m_{\text{oxigênio}}}{M_{\text{explosivo}}} \cdot 100 = \frac{-32}{316} \cdot 100 \cong -10,1\%$$

c) Cálculo do ΔH de decomposição do PETN:

$$\Delta H_{\text{decomp.}} = \Delta H_{\text{prod.}} - \Delta H_{\text{reag.}}$$

$$\Delta H_{\text{decomp.}} = (2 \Delta H_{\text{CO}} + 3 \Delta H_{\text{CO}_2} + 4 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \Delta H_{\text{N}_2}) - (\Delta H_{\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_{12}})$$

$$\Delta H_{\text{decomp.}} = [2(-110) + 3(-394) + 4(-242) + 2(0)] - (-538)$$

$$\Delta H_{\text{decomp.}} = -1832 \text{ kJ/mol PETN}$$

d) Analisando-se o gráfico, nota-se que, quando o balanço de oxigênio se aproxima de zero, maior será a quantidade de calor liberada por massa de explosivo, ou seja, o melhor explosivo é aquele cujo balanço de oxigênio tende a zero.