



# OLIMPIÁDA BRASILEIRA DE QUÍMICA 2015

## FASE IV - PROVA EXPERIMENTAL EM VÍDEO

### PROCESSO SELETIVO PARA AS OLIMPIADAS INTERNACIONAIS DE QUÍMICA

Vídeo exibido em 30.01.2016, às 14:00 horas (Horário de Brasília)

#### QUESTÃO 1 (EXPERIMENTO 1)

O professor notou que a célula eletroquímica filmada pela estudante estava incompleta. Repetição do experimento (não filmado), porém, com a deficiência sanada, resultou em  $E_0 = 0,000 \text{ V}$  e  $E_1 = 0,010 \text{ V}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Dados:  $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ .

- Determine a concentração da solução de  $\text{CuSO}_4$  após a diluição.
- Diga o que faltava na célula e para que serve, depois explique a origem da diferença de potencial observada após a diluição.

#### QUESTÃO 2 (EXPERIMENTO 2)

Considerando que a alcalinidade da amostra se deve aos íons carbonato e bicarbonato, determine:

- os valores das alcalinidades parcial e total da amostra, em mg de  $\text{CaCO}_3$  por litro de solução.
- a concentração de íons  $\text{HCO}_3^-$  (em mg de  $\text{HCO}_3^-$  por litro na amostra).

#### QUESTÃO 3 (EXPERIMENTO 3)

Nesse experimento:

- explique o surgimento das duas fases observadas;
- proponha um mecanismo para a reação.

#### QUESTÃO 4 (EXPERIMENTO 4)

Sobre o fenômeno observado:

- proponha equações químicas para as reações ocorridas;
- explique o papel de cada reagente envolvido, destacando os seguintes conceitos: agente oxidante, agente redutor, energia de ativação e processos endotérmicos e exotérmicos.

#### QUESTÃO 5 (EXPERIMENTO 5)

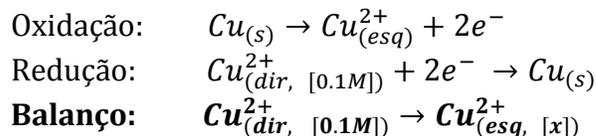
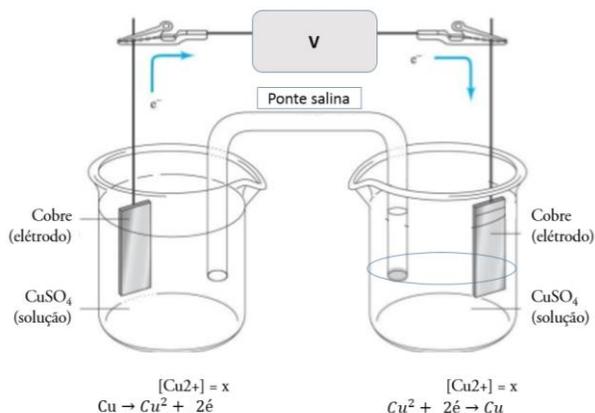
Proponha equações químicas para explicar a mudança de coloração, indicando a estrutura química do composto orgânico formado.

#### QUESTÃO 6 (EXPERIMENTO 6)

Considerando que nas condições experimentais, o  $\text{pK}_b$  da amônia é igual a 7,75, determine o valor do pH da solução preparada.

## QUESTÃO 1 - PILHA DE CONCENTRAÇÃO DIFERENCIAL

a) A figura a seguir apresenta o esquema completo para a célula eletroquímica.



$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q, \text{ onde } Q = \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, \text{ de menor concentração})}}{[Cu^{2+}]_{(direita, 0.1M, \text{ de maior concentração})}}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, \text{ de menor concentração})}}{[Cu^{2+}]_{(direita, 0.1M, \text{ de maior concentração})}}, \text{ seguindo os dados fornecidos:}$$

$$0.01V = 0.00V - \frac{8,31 \text{ J mol}^{-1} K^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \ln \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)}}{[Cu^{2+}]_{(direita, 0.1M)}}$$

$$0.01V = -0.0128V \cdot \ln \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)}}{0.1} \left( \frac{1}{\text{molL}^{-1}} \right),$$

$$-\frac{0.01V}{0.0128V} = \ln \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)}}{0.1} \left( \frac{1}{\text{molL}^{-1}} \right), \text{ aplicando função exponencial em ambos os lados da eq.}$$

$$e^{-0.78125} = e^{\ln \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)}}{0.1} \left( \frac{1}{\text{molL}^{-1}} \right)},$$

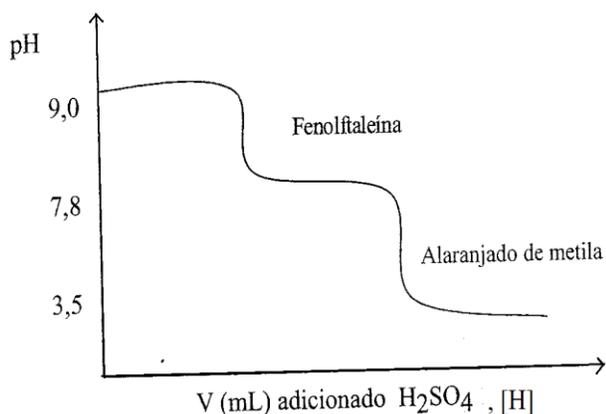
$$0.4578 = \frac{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)}}{0.1} \left( \frac{1}{\text{molL}^{-1}} \right), \text{ dessa forma:}$$

$$\boxed{[Cu^{2+}]_{(esquerda, x)} = 0.046 \text{ molL}^{-1}}$$

b) O componente que falta é a **PONTE SALINA**, que é essencial para fechar o circuito, permitindo que medidas de diferença de potencial (ddp) fossem realizadas. Quando nos dois compartimentos da célula galvânica tínhamos a mesma concentração de sulfato de cobre, a diferença de potencial era nula. Porém, com a diluição em um dos compartimentos, houve a formação de uma pilha de concentração diferencial com potencial medido de 0,01 V. Usando a equação de Nernst, é possível determinar a concentração da solução após a diluição.

## QUESTÃO 2 - DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE DA ÁGUA

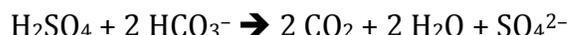
O íon carbonato é uma base, que pode aceitar dois prótons, e sua determinação pode ser realizada com um ácido forte, no caso o  $H_2SO_4$ . No experimento foram utilizados os indicadores fenolftaleína e alaranjado de metila, que ponto de viragem distintos, indicados na figura abaixo.



Assim, a titulação usando fenolftaleína é empregada para a seguinte transformação:



Enquanto a titulação usando alaranjado de metila é empregada para a reação:



Então, para a alcalinidade total, tem-se a seguinte equação:



(a)

A alcalinidade parcial é expressa em mg de  $CaCO_3$  (100 g/mol) por litro da solução. De acordo com a equação balanceada, a razão estequiométrica é: para cada mol de  $H_2SO_4$  utilizado na titulação, tem-se 2 mols de  $CaCO_3$  (ou 200 gramas de  $CaCO_3$ ). Considerando que foi gasto 1,6 mL de solução 0,01 mol/L de  $H_2SO_4$ , foram utilizados  $1,6 \times 10^{-5}$  mols de  $H_2SO_4$ . Isso corresponde a 3,2 mg de  $CaCO_3$  na amostra. O volume da amostra utilizado foi igual a 50 mL, então a

$$\text{Alcalinidade Parcial} = \frac{3,2 \text{ mg de } CaCO_3}{50 \text{ mL de amostra}}$$

$$\text{Alcalinidade Parcial} = 64 \text{ mg de } CaCO_3/L$$

No caso da Alcalinidade Total, a razão estequiométrica é: para cada mol de  $H_2SO_4$  utilizado na titulação, tem-se 1 mol de  $CaCO_3$  (ou 100 gramas de  $CaCO_3$ ). Considerando que foram gastos 5,1 mL de solução 0,01 mol/L de  $H_2SO_4$ , foram utilizados  $5,1 \times 10^{-5}$  mols de  $H_2SO_4$ . Isso corresponde a 5,1 mg de  $CaCO_3$  na amostra. O volume da amostra utilizado foi igual a 50 mL, então a

$$\text{Alcalinidade Total} = \frac{5,1 \text{ mg de } CaCO_3}{50 \text{ mL de amostra}}$$

$$\text{Alcalinidade Total} = 102 \text{ mg de } CaCO_3/L$$

(b) A concentração de íons bicarbonato é feita a partir da titulação usando alaranjado de metila. Então:

$$[HCO_3^-] = \frac{2 \times \text{Volume gasto na titulação (mL)} \times 0,01 \text{ mol/L}}{\text{Volume da amostra (L)}} \times 61 \text{ g/mol}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{3,5 \text{ mL} \times 1,22 \text{ g/L}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

$$[HCO_3^-] = 85,4 \text{ mg/L}$$

No entanto, parte do bicarbonato titulado foi produzida na titulação usando fenolftaleína. Sendo assim, é preciso descontar essa parcela. Então, a quantidade de bicarbonato advinda da titulação com fenolftaleína é igual a:

$$[HCO_3^-]_{\text{fenolftaleína}} = \frac{2 \times \text{Volume gasto na titulação (mL)} \times 0,01 \text{ mol/L}}{\text{Volume da amostra(L)}} \times 61 \text{ g/mol}$$

$$[HCO_3^-]_{\text{fenolftaleína}} = \frac{1,6 \text{ mL} \times 1,22 \text{ g/L}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}}$$

$$[HCO_3^-]_{\text{fenolftaleína}} = 39,0 \text{ mg/L}$$

Portanto, a concentração de bicarbonato na amostra é igual a:

$$[HCO_3^-]_{\text{Amostra}} = [HCO_3^-] - [HCO_3^-]_{\text{fenolftaleína}}$$

$$[HCO_3^-]_{\text{Amostra}} = 85,4 \text{ mg/L} - 39,0 \text{ mg/L}$$

$$\boxed{[HCO_3^-]_{\text{Amostra}} = 46,4 \text{ mg/L}}$$

### QUESTÃO 3 – SÍNTESE DE HALETOS DE ALQUILA

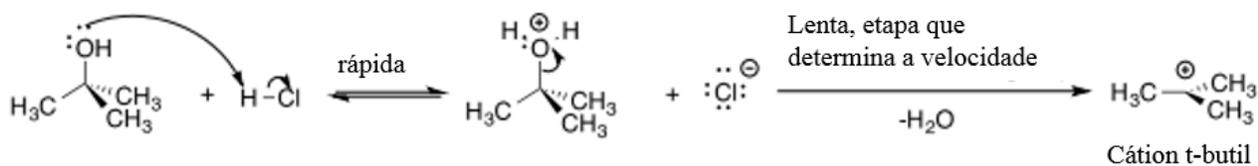
(a) Na atividade experimental, observa-se a reação entre o terc-butanol e o ácido clorídrico (ambos solúveis em água), produzindo o cloreto de terc-butila, que é praticamente insolúvel em água. Isso explica a formação de duas fases (uma aquosa e outra orgânica) quando ocorre a reação. E a observância de apenas uma fase (aquosa) quando o terc-butanol e água são misturados.

(b) A reação SN1 de síntese do Cloreto de t-butila se dá em três passos. A primeira etapa, a rápida (e reversível), consiste na protonação do álcool, seguida por uma etapa, mais lenta, de perda de água onde é formado um carbocátion terciário. Na etapa final, o carbocátion é rapidamente atacado pelo íon  $\text{Cl}^-$  para formar o haleto de alquila.

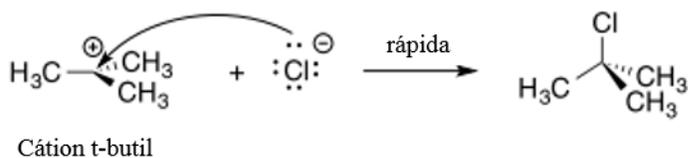
Nessa reação o t-butanol foi convertido para cloreto de t-butil pela reação com ácido clorídrico. O esquema geral de reação é:



A reação ocorre segundo um mecanismo SN1, tendo a água como grupo de saída:

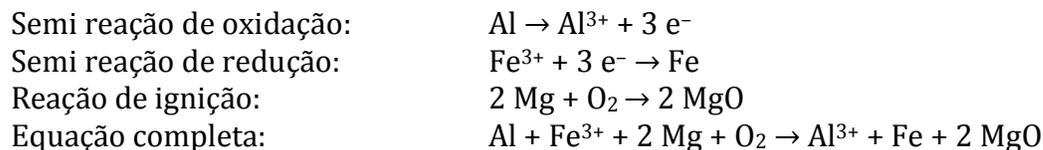


Os carbocátions t-butil combinam-se com íons cloreto para formar cloreto de t-butil.

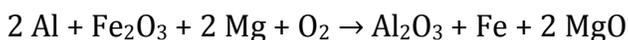


#### QUESTÃO 4 - ALUMINOTERMIA

a) Considerando uma conversão total, n=100%, tem-se:



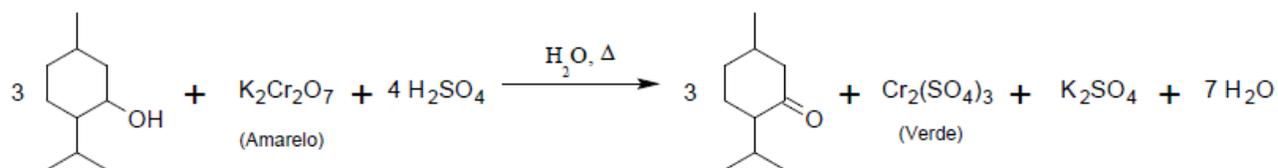
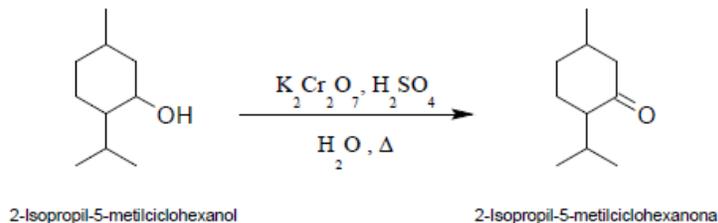
Considerando os óxidos:



(b) No final da atividade experimental, é apresentado um ímã, que indica a formação de ferro metálico (Fe), que é atraído pelo ímã. Portanto, tem-se uma transformação de **OXIRREDUÇÃO**, com formação de Fe a partir do óxido de ferro III (aqui, ocorreu a **REDUÇÃO DO ÍON FÉRRICO AO METAL FERRO**). Nesse caso, o **AGENTE REDUTOR** é o alumínio metálico, que sofre **OXIDAÇÃO** produzindo o íon  $\text{Al}^{3+}$ . No entanto, essa reação tem um alto valor de **ENERGIA DE ATIVAÇÃO**. É necessário também fornecer energia para superar a autopassivação do alumínio, permitindo o contato com o óxido de ferro III. Essa energia, para quebrar a autopassivação e energia de ativação, é fornecida a partir da queima do magnésio, que é uma transformação **EXOTÉRMICA**, assim como a reação entre o alumínio metálico e o óxido de ferro III. Portanto, o magnésio foi utilizado como **INICIADOR** da reação desejada.

## QUESTÃO 5 - SÍNTESE DA MENTONA (OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS)

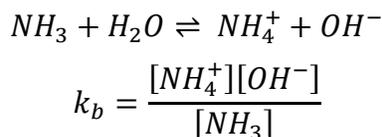
A reação mostra a oxidação de um álcool secundário (o mentol) à cetona (a mentona), utilizando o dicromato de potássio,  $K_2Cr_2O_7$ , na presença de  $H_2SO_4$ , como agente oxidante.



A ciclohexanona produzida e o ciclohexanol de partida são substâncias incolores. Então, a cor da solução é determinada pelo dicromato de potássio (amarelo) inicialmente presente no meio. Na medida que a ciclohexanona é produzida, também há formação de sulfato de cromo III, que é verde e muda a coloração da amostra. Portanto, a mudança de coloração observada é devida a mudança do estado de oxidação do cromo.

## QUESTÃO 6 - SOLUÇÃO TAMPÃO

O procedimento mostra a preparação de uma solução tampão, a partir da adição de uma solução aquosa constituída por uma base fraca ( $\text{NH}_3$ ) à uma solução aquosa de cloreto de amônio. Consideremos o seguinte equilíbrio e a constante de basicidade ( $k_b$ ), expressa em termos das concentrações molares (aproximação: atividade numericamente igual a concentração molar):



Como a solução contém um sal de amônio, podemos considerar que a concentração molar desse íon é numericamente igual a concentração molar do sal de amônio. Aplicando cologaritmo nos dois lados da equação, temos:

$$-\log(k_b) = -\log[\text{OH}^-] - \log\left(\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}\right)$$
$$pk_b = pOH - \log\left(\frac{[\text{SAL}]}{[\text{BASE}]}\right) \quad \text{ou} \quad pk_b = pOH - \log\left(\frac{n_{\text{SAL}}}{n_{\text{BASE}}}\right)$$

Tem-se que  $pk_b$  é igual a 4,75 e que foram utilizados 4,30 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (53,5 g/mol) e 6,0 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d = 0,825 \text{ g/mL}$  e 30% m/v). O  $pH$  da solução preparada pode então ser determinado, usando a expressão:

$$pH = 14 - pk_b - \log\left(\frac{n_{\text{SAL}}}{n_{\text{BASE}}}\right)$$
$$pH = 14 - 4,75 - \log\left(\frac{n_{\text{SAL}}}{n_{\text{BASE}}}\right)$$
$$n_{\text{SAL}} = \frac{4,30 \text{ g}}{53,5 \text{ g/mol}} = 0,0804 \text{ mol de } \text{NH}_4\text{Cl}$$
$$n_{\text{BASE}} = \frac{0,825 \text{ g mL}^{-1} \times 0,3}{35 \text{ g/mol}} \times 10^3 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \times 6,0 \times 10^{-3} \text{ L}$$
$$n_{\text{BASE}} = 0,004243 \text{ mol de } \text{NH}_4\text{OH} = 0,004243 \text{ mol de } \text{NH}_3$$

Então:

$$pH = 14 - 4,75 - \log\left(\frac{0,0804}{0,004243}\right)$$
$$pH = 14 - 4,75 - 1,28$$
$$\mathbf{pH = 7,97}$$