

**PROGRAMA NACIONAL  
OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

# CADERNO DE RESPOSTAS

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	

**Problema 1: Síntese de pentaacetato de  $\alpha$ -D-glucopiranosose****100 pontos**

1.1. (15 Pontos)

**Resolução:**

Vidraria 1:	Erlenmeyer	Vidraria 2:	Pipeta graduada
Vidraria 3:	Proveta	Vidraria 4:	Pipeta de Pasteur
Vidraria 5:	Béquer	Vidraria 6:	Funil de Buchner
Vidraria 7:	Kitassato	Material A:	Vidro de relógio
Material B:	Espátula	Material C:	Suporte universal

1.2. (7 Pontos)

**Resolução:** A glucose (1) apresenta uma solubilidade em água consideravelmente maior que a do pentaacetato de glicose (2). Isso se deve porque 1 possui diversos grupos hidroxila, que são capazes de realizar ligações de hidrogênio com a água (tanto como doadores como aceptores de ligação de hidrogênio). Já em 2, as cadeias laterais contendo grupos acetato possuem oxigênios hibridizados em  $sp^2$  capazes agir como aceptores de ligações de hidrogênio mais fracos que os oxigênios das hidroxilas de 1 (hibridizados em  $sp^3$ ).

1.3. (4 Pontos)

**Resolução:** Lavar o sólido com água permite remover ácido acético e traços de anidrido acético do produto. Além disso, caso parte do material de partida não tenha reagido completamente (glucose, ou glucose parcialmente acetilada), este é mais solúvel em água que o produto e, portanto, também será removido na lavagem.

1.4. (4 Pontos)

**Resolução:** Ao arranhar-se a parede do béquer, formam-se pequenas partículas de vidro ( $SiO_2$ ) que agem como sítios de nucleação, o que facilita a formação de cristais a sua volta.

1.5. (4 Pontos)

**Resolução:** O funil de Buchner possui vários orifícios. Caso não sejam propriamente cobertos, parte do sólido será arrastado para o kitassato.

1.6. (10 Pontos)

**Resolução:**

$$M(\text{Ac}_2\text{O}) = (12 \times 4) + (1 \times 6) + (16 \times 3) = 102 \text{ g mol}^{-1}$$

Logo

$$n(\text{Ac}_2\text{O}) = \frac{13 \times 1,08}{102} = 0,138 \text{ mol}$$

$$M(\text{Glucose}) = (12 \times 6) + (1 \times 12) + (16 \times 6) = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{Glucose}) = \frac{3,12}{180} = 0,0173 \text{ mol}$$

que precisam reagir com  $5 \times 0,0173 = 0,087 \text{ mol}$  de  $\text{Ac}_2\text{O}$ . Portanto, há excesso de  $\text{Ac}_2\text{O}$ .

$$M(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = (12 \times 6) + (1 \times 22) + (16 \times 11) = 390 \text{ g mol}^{-1}$$

Como a glucose é o reagente limitante, temos que o rendimento máximo é de:

$$m_{\text{max}}(\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 0,0173 \times 390 = 6,75 \text{ g.}$$

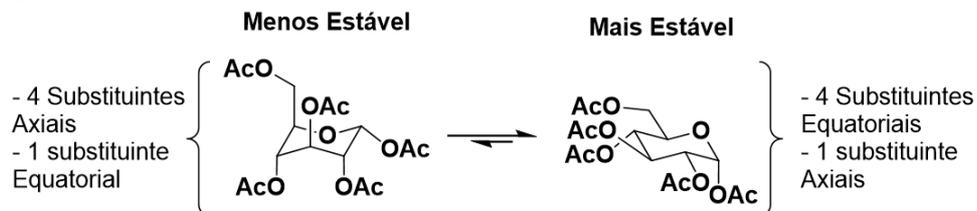
Assim, temos que:

$$\text{Rendimento} = \frac{5,59}{6,75} = 0,828 \sim 83\%.$$

1.7. (15 Pontos)

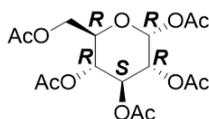
**Resolução:** O confôrmero contendo mais substituintes equatoriais é tipicamente mais estável.

Confôrmero:

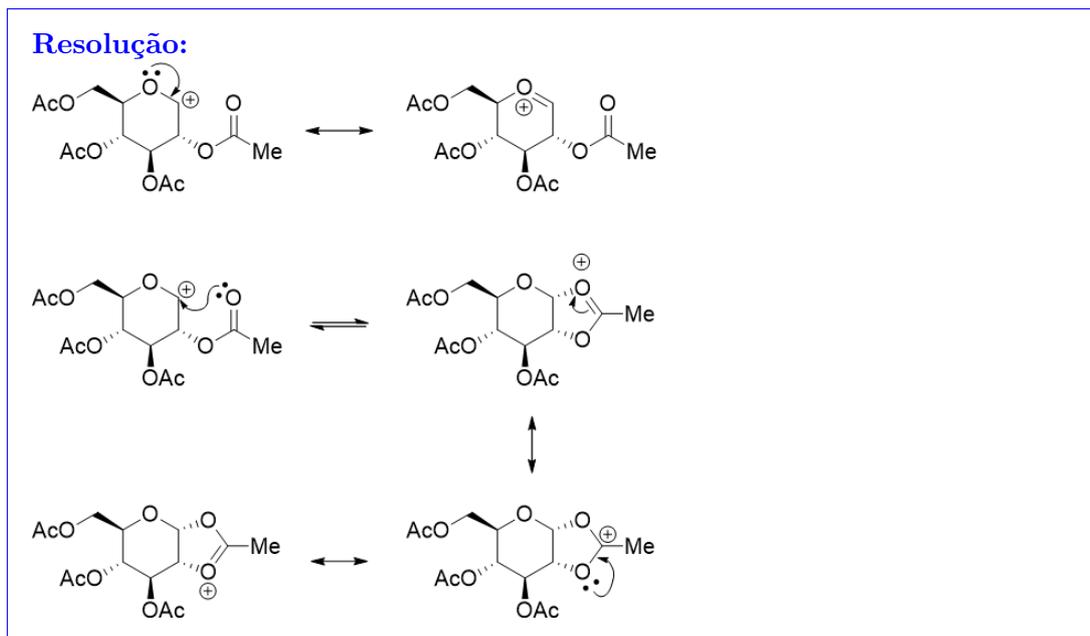


1.8. (10 Pontos)

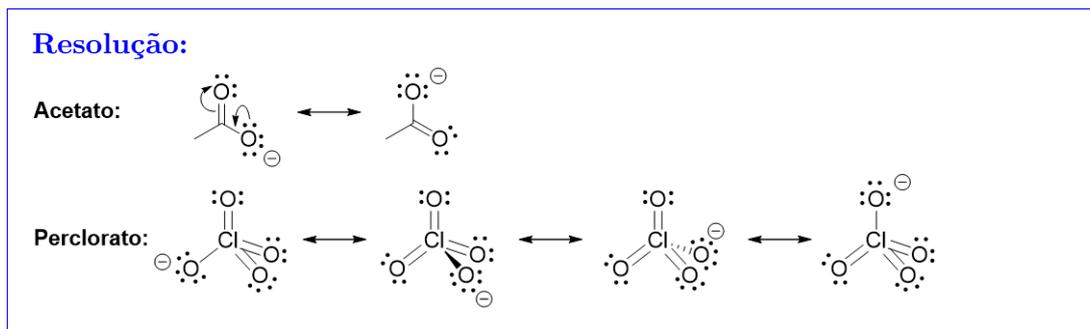
**Resolução:**



## 1.9. (15 Pontos)



## 1.10. (8 Pontos)



## 1.11. (8 Pontos)

**Resolução:** O ácido perclórico é um ácido mais forte que o ácido acético pois a base conjugada do primeiro (perclorato) provê uma melhor estabilização da carga negativa. Isto ocorre porque, no perclorato, a carga negativa está deslocalizada sobre quatro átomos de oxigênio, enquanto que no acetato ela está deslocalizada somente sobre dois oxigênios. Além disso, o efeito retirador de elétrons do cloro (mais eletronegativo que o carbono, número de oxidação = 7) também auxilia na estabilização da carga negativa.

**Problema 2: Decomposição do peróxido de hidrogênio****100 pontos**

2.1. (5 Pontos)

 Oxidante     Redutor     **Catalisador**

2.2. (8 Pontos)

**Resolução:** 1ª ordem

2.3. (12 Pontos)

**Resolução:** Como foi dado o gráfico do  $\ln V$  em função do tempo e a concentração de peróxido é proporcional ao volume de permanganato gasto na titulação, a inclinação da reta é igual ao oposto da constante de velocidade. Assim  $k = 2,246 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 
**1 ponto a menos para unidade errada**
**2 pontos a menos para quem deixar o sinal negativo**

2.4. (8 Pontos)

**Resolução:**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{2,246 \times 10^{-3}}$$

$$t_{1/2} = 308,6 \text{ s}$$

2.5. (15 Pontos)

**Resolução:**  $2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\ell) + 5 \text{O}_2 (\text{g})$ 

ou

 $2 \text{KMnO}_4 (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\ell) + 5 \text{O}_2 (\text{g})$ 
**1 ponto a menos se não forem colocados os estados físicos**

## 2.6. (22 Pontos)

**Resolução:** O intercepto da equação de regressão dada corresponde ao  $\ln$  do volume que seria gasto para titular a solução com a concentração inicial de peróxido. Assim temos

$$\ln V_0 = 3,095$$

$$V_0 = e^{3,095}$$

$$V_0 = 22,09 \text{ cm}^3$$

**2 pontos**

Concentração de peróxido da alíquota titulada

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} \times \frac{[\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} \times \frac{0,008 \times 22,09}{5}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,088 \text{ mol L}^{-1}$$

**2 pontos**

Como a solução de peróxido sofreu uma diluição quando a solução de cloreto férrico foi adicionada, a concentração de peróxido inicial era

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_f V_f}{V_i}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = \frac{0,088 \times 110}{100}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_i = 0,097 \text{ mol L}^{-1}$$

**2 pontos**

1 mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  libera 11,2 L de  $\text{O}_2$  nas CNTP. Se a concentração da solução de água oxigenada é de 0,097 mol por litro de solução. Logo, 1 L dessa solução libera o seguinte volume de  $\text{O}_2$  nas CNTP

$$V = 0,097 \times 11,2$$

$$V = 1,09 \text{ "volumes"}$$

2.7. (12 Pontos)

**Resolução:** Esse cálculo não seria possível porque a constante de velocidade obtida com os dados do problema é para a reação catalisada, enquanto que a decomposição que ocorre entre o tempo de preparo da solução e o experimento ocorre na ausência de catalisador. Logo, para esse cálculo seria necessária a constante de velocidade da reação não catalisada.

2.8. (8 Pontos)

**Resolução:** A utilização de um béquer para transferir a solução de ácido sulfúrico para o erlenmeyer não afetaria os resultados do experimento, pois o ácido nesse experimento é utilizado apenas para interromper a reação catalisada e como meio reacional. Assim, a precisão na quantidade de ácido transferida não afeta o resultado do experimento.

2.9. (5 Pontos)

**Resolução:** Não foi utilizado indicador nessa titulação, pois o próprio permanganato, por ser colorido, indica quando o peróxido foi totalmente consumido na reação.

2.10. (5 Pontos)

**Resolução:** O cálculo não seria afetado, pois os pontos obtidos no gráfico apenas sofreriam uma translação para a direita ou para a esquerda. A inclinação da reta e, portanto, a constante de velocidade obtida seria a mesma.

**Problema 3: Determinação de entalpias de dissolução de sais**      **100 pontos**

3.1. (12 Pontos)

**Resolução:**

$$\frac{57,3 \text{ kJ mol}^{-1} \times 0,9725 \text{ mol L}^{-1} \times 0,100 \text{ L}}{(33,10 - 26,70) \text{ } ^\circ\text{C}} = \frac{200 \text{ mL} \times 1 \text{ g mL}^{-1} \times 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} + C_k$$

$$C_k = 0,0339 \text{ kJ } ^\circ\text{C}^{-1} = 33,9 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$$

3.2. (5 Pontos)

**Resolução:** Identificar qual dos reagentes é limitante ou para verificar o pH final e assim se a reação foi completa.

3.3. (5 Pontos)

**Resolução:** Permitir a agitação para homogeneizar o meio reacional.

3.4. (5 Pontos)

**Resolução:** Pipeta volumétrica. As medidas de volume são mais precisas, pois é um frasco TD.

3.5. (5 Pontos)

**Resolução:** Pois a capacidade calorífica do calorímetro depende da configuração deste e pode alterar devido à mudança de béquer.

3.6. (12 Pontos)

**Resolução:** O calorímetro cede:

$$33,9 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \times 0,4 \text{ } ^\circ\text{C} = 13,56 \text{ J}$$

A água/solução cede:

$$100 \text{ g} \times 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times 0,4 \text{ } ^\circ\text{C} = 167,36 \text{ J}$$

Calor cedido total:  $-180,92 \text{ J}$  Assim:

$$\Delta_{dis}H = \frac{-180,92 \text{ J} \times 1 \text{ kJ} \times 1 \times 10^{-3} \text{ J} \times 58,5 \text{ g mol}^{-1}}{5,930 \text{ g}} = 1,785 \text{ J}$$

## 3.7. (20 Pontos)

**Resolução:** Para o LiCl

O calorímetro absorve:

$$33,9 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \times (29,2 - 22,7) \text{ } ^\circ\text{C} = 220,35 \text{ J}$$

A água/solução absorve:

$$100 \text{ g} \times 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times (29,2 - 22,7) \text{ } ^\circ\text{C} = 2719,6 \text{ J}$$

Calor cedido total:  $-2939,95 \text{ J}$  Assim:

$$\Delta_{dis}H = \frac{-2939,95 \text{ J} \times 1 \text{ kJ} \times 1 \times 10^{-3} \text{ J} \times 42,4 \text{ g mol}^{-1}}{4,239 \text{ g}} = -29,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para o KCl

O calorímetro cede:

$$33,9 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \times (22,6 - 18,6) \text{ } ^\circ\text{C} = 135,6 \text{ J}$$

A água/solução cede:

$$100 \text{ g} \times 4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times (22,6 - 18,6) \text{ } ^\circ\text{C} = 1673,6 \text{ J}$$

Calor cedido total:  $1809,2 \text{ J}$  Assim:

$$\Delta_{dis}H = \frac{-1809,2 \text{ J} \times 1 \text{ kJ} \times 1 \times 10^{-3} \text{ J} \times 74,55 \text{ g mol}^{-1}}{7,455 \text{ g}} = 18,09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 3.8. (24 Pontos)

**Resolução:** Utilizando a lei de Hess as entalpias de dissolução podem ser calculadas subtraindo a entalpia de rede da entalpia de hidratação, ou seja:

$$\Delta_{dis}H = \Delta_{hid}H - \Delta_LH$$

Para o NaCl:

$$\Delta_{dis}H = (-444 - 340) - (-788) = 4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para o LiCl:

$$\Delta_{dis}H = (-558 - 340) - (-861) = -37 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para o KCl

$$\Delta_{dis}H = (-361 - 340) - (-718) = 17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3.9. (6 Pontos)

**Resolução:** Questão aberta. Serão avaliadas as fontes de erros citadas.

3.10. (6 Pontos)

**Resolução:** Manter o sal em dessecador; Utilizar uma estufa antes da pesagem; Pesquisar rapidamente e cuidadosamente.