



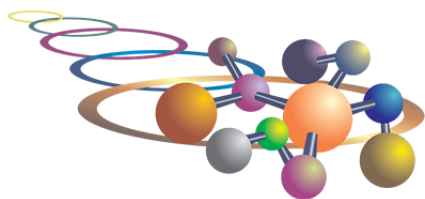
**Olimpíada Brasileira de Química 2022**  
**FASE IV - Prova experimental em vídeo**  
**Processo seletivo para as olimpíadas internacionais de química**

Caro estudante,

Este exame de cunho experimental tem por finalidade selecionar os 15 (quinze) estudantes que participarão do Curso de Aprofundamento e Excelência em Química (Fase V), para a futura escolha dos representantes do Brasil nas olimpíadas internacionais de Química. Você dispõe de 4 (quatro) horas para ver o vídeo e responder às questões deste exame.

### **INSTRUÇÕES**

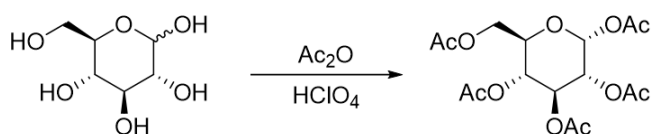
1. A prova contém 3 (três) problemas, que abrangem as situações experimentais contidas no vídeo.
2. Veja atentamente, na projeção, as imagens do filme que contêm os fundamentos deste exame.
3. Seu coordenador, inicialmente, exibirá a gravação completa do exame e, a seguir, apresentará cada experimento separadamente. Caso seja necessário, ele repassará as imagens, até esclarecer as suas dúvidas.
4. Preencha seu número de sigilo em todas as páginas da folha de respostas.
5. Leia as perguntas relativas a cada experimento, constantes nesta folha, e escreva as respostas nas folhas oficiais de respostas, nos espaços destinados a cada questão. **Respostas fora do espaço a ela destinado não serão consideradas na correção.**
6. É permitido o uso de calculadoras, inclusive, científicas. Porém, não é permitido o uso de calculadoras programáveis de qualquer tipo. Também não serão permitidas consultas aos colegas ou a outros materiais que não façam parte do exame.
7. Os resultados desse exame serão encaminhados para o seu coordenador (e também diretamente para você, caso tenha e-mail). Veja o resultado, também, na internet em [www.obquimica.org](http://www.obquimica.org) (clique em novidades).



**PROGRAMA NACIONAL  
OLIMPÍADAS DE QUÍMICA**

# CADERNO DE QUESTÕES

Nome:	
e-mail:	
Sigilo:	

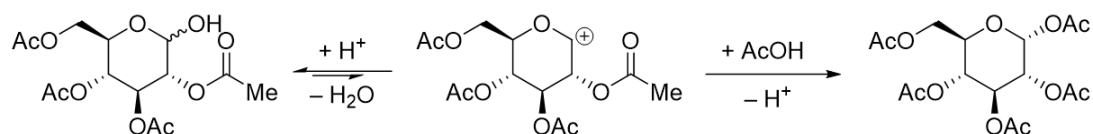
**Problema 1: Síntese de pentaacetato de  $\alpha$ -D-glucopiranosose**
**100 pontos**


Na **vidraria 1**, adicionou-se 13 mL de ácido acético glacial (**vidraria 2**) a 13 mL de anidrido acético ( $C_4H_6O_3$ ) (**vidraria 3**). A esta mistura, adicionou-se 3,12 g de glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ). Utilizando-se a **vidraria 4**, adicionou-se cinco gotas de  $HClO_4$  (30% em ácido acético). Após a adição do catalisador ácido, a solução aqueceu consideravelmente.

Deixou-se a solução descansar por 10 minutos, com agitação ocasional. Verteu-se a solução em 100 mL de água contida na **vidraria 5**. Arranhou-se a parede da **vidraria 5** com o bastão de vidro e deixou-se o sólido cristalizar por 20 minutos.

No arranjo contendo as **vidrarias 6 e 7**, fez-se uma filtração a vácuo. Lavou-se o sólido com 2x10 mL de água destilada.

- 1.1. (15 Pontos) Identifique as vidrarias 1-7.
- 1.2. (7 Pontos) Compare a solubilidade em água da glucose e do pentaacetato de glucose (pentaacetato de  $\alpha$ -D-glucopiranosose) e deixe claras as forças intermoleculares envolvidas.
- 1.3. (4 Pontos) Qual o propósito de lavar o sólido com água?
- 1.4. (4 Pontos) Qual a função de arranhar a parede da **vidraria 5**?
- 1.5. (4 Pontos) Porque é necessário ter um papel de filtro na **vidraria 6** durante a filtração?
- 1.6. (10 Pontos) Calcule o rendimento desta reação sabendo que a massa obtida de pentaacetato de glucose foi de 5,59g.  
 Considere:  $\rho$ (anidrido acético) = 1,08 g/mL;  $M(C) = 12$  g/mol;  $M(O) = 16$  g/mol;  $M(H) = 1,0$  g/mol
- 1.7. (15 Pontos) Desenhe as duas conformações cadeira para o pentaacetato de glucose. Diga qual das duas é a mais estável, deixando claro o seu raciocínio.
- 1.8. (10 Pontos) Assinale como **R** ou **S** todos os estereocentros do pentaacetato de glucose.
- 1.9. (15 Pontos) Parte do mecanismo para a formação do pentaacetato de glucose está mostrada a seguir. Diga qual o tipo de intermediário reativo é formado de forma reversível e mostre os efeitos [estrutura(s) de ressonância e/ou equilíbrio(s)] que estabilizam parcialmente este intermediário.



- 1.10. (8 Pontos) Mostre as estruturas de ressonância nos ânions dos ácidos acético e perclórico.
- 1.11. (8 Pontos) Qual ácido é mais forte, acético ou o perclórico? Justifique.

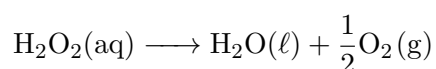
## Problema 2: Decomposição do peróxido de hidrogênio

100 pontos

O peróxido de hidrogênio em solução aquosa é conhecido comercialmente como água oxigenada. É um líquido claro e poderoso oxidante cuja fórmula química é  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A água oxigenada é comercializada em 10, 20, 30 “volumes” que indica a quantidade de gás oxigênio, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTPT), liberada na decomposição completa de um litro de solução. Por exemplo: 1 litro de água oxigenada libera 10 litros de gás oxigênio que corresponde a 10 vezes o volume de 1 litro de água oxigenada, por isso, ela é chamada de 10 volumes.

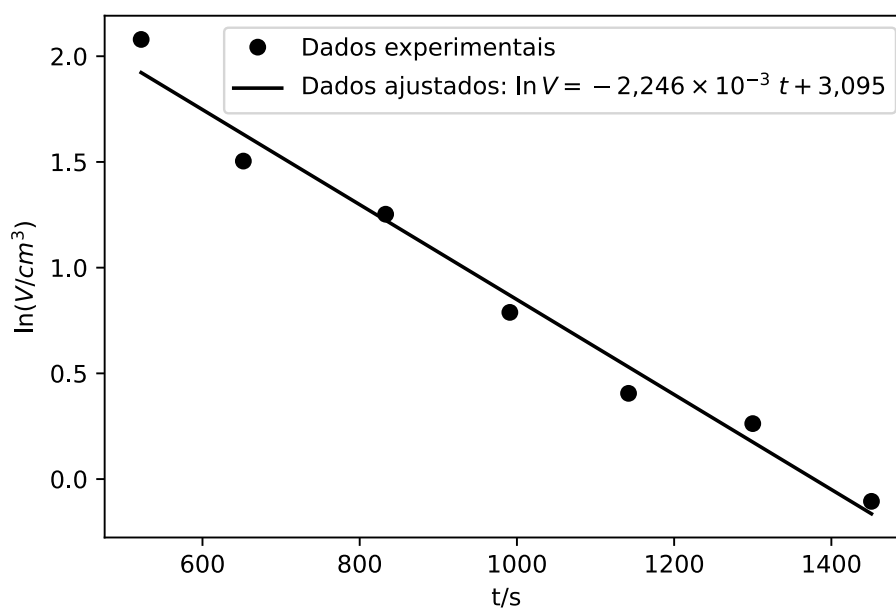
A reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em solução aquosa é



Esta reação de decomposição é bastante lenta e para aumentar a velocidade, utiliza-se o cloreto de Fe (III) ( $\text{FeCl}_3$ ).

O experimento de acompanhamento cinético desta reação consiste em determinar em diferentes intervalos de tempo a concentração remanescente de peróxido de hidrogênio através da titulação em meio ácido com solução aquosa de permanganato de potássio. A titulação de alíquotas da mistura reacional em intervalos de tempo deve ser conduzida em meio ácido, pois, o mesmo quebra o complexo formado pelo peróxido de hidrogênio e cloreto de ferro (III) interrompendo a reação de decomposição além de manter o pH adequado para que a reação de oxirredução entre o permanganato e o peróxido ocorra levando à formação de  $\text{Mn}^{2+}$  e gás oxigênio.

Os dados obtidos no experimento foram tratados e os resultados são apresentados na figura a seguir:



Com base no enunciado acima e no vídeo apresentado, responda às seguintes questões:

- 2.1. (5 Pontos) O cloreto férrico nesse experimento age como:  
 Oxidante    Redutor    Catalisador
- 2.2. (8 Pontos) Qual a ordem da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio?
- 2.3. (12 Pontos) Qual o valor da constante de velocidade da reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.
- 2.4. (8 Pontos) Calcule o tempo de meia-vida da água oxigenada. OBS: Caso não tenha encontrado o valor da constante no item anterior, use o valor numérico de 0,005 para a constante.
- 2.5. (15 Pontos) Escreva a equação balanceada da reação de oxirredução que ocorre entre o permanganato e o peróxido.
- 2.6. (22 Pontos) Calcule a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, em “volumes”, imediatamente antes da adição de cloreto férrico.
- 2.7. (12 Pontos) No rótulo do frasco contendo a solução de água oxigenada é possível ver qual era a concentração inicial de peróxido de hidrogênio na solução. Essa concentração é diferente da calculada no item anterior. Com os dados apresentados no problema, é possível determinar quanto tempo se passou desde o preparo da solução até o momento em que ela foi utilizada na reação? Justifique.
- 2.8. (8 Pontos) No experimento foi utilizada uma proveta para se colocar o ácido sulfúrico em cada erlenmeyer. Caso fosse utilizado um béquer ao invés da proveta, isso afetaria os resultados obtidos? Justifique.
- 2.9. (5 Pontos) Qual o indicador usado nas titulações?
- 2.10. (5 Pontos) No vídeo é possível observar que o cronômetro é acionado no momento em que aproximadamente metade da solução de cloreto férrico foi adicionada ao erlenmeyer contendo a solução de água oxigenada. Se o cronômetro fosse acionado no início ou no fim da adição de cloreto férrico, o cálculo da constante de velocidade seria afetado? Justifique.

Dados: leis de velocidade integradas

Primeira ordem

$$[A] = [A]_0 \times e^{-kt}$$

Segunda ordem

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

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

A prática mostrada no vídeo diz respeito à determinação das entalpias ou calores de dissolução dos sais alcalinos: cloreto de sódio, cloreto de lítio e cloreto de potássio.

Na primeira etapa é determinada a capacidade calorífica do calorímetro, utilizando a reação de neutralização entre o hidróxido de sódio e o ácido clorídrico.

- 3.1. (12 Pontos) Com os dados mostrados, calcule a capacidade calorífica do calorímetro, em  $J\ ^\circ C^{-1}$ , sabendo que o calor de neutralização é de  $-57,3\ kJ\ mol^{-1}$ , e que a densidade e o calor específico da solução formada são,  $1,00\ g\ mL^{-1}$  e  $4,184\ J\ g^{-1}\ ^\circ C^{-1}$ , respectivamente.
- 3.2. (5 Pontos) Qual a finalidade do uso da fenolftaleína, na prática mostrada?
- 3.3. (5 Pontos) Qual a finalidade da haste inserida no topo do calorímetro?
- 3.4. (5 Pontos) Qual vidraria poderia substituir a proveta, na prática mostrada, sem promover um prejuízo à precisão da determinação? Explique sucintamente.
- 3.5. (5 Pontos) Por que, na segunda etapa, é importante manter o mesmo béquer utilizado na primeira etapa?

Na segunda etapa são pesados 5,930 g de cloreto de sódio, os quais são dissolvidos em 100 mL de água. A temperatura inicial era de  $27,20\ ^\circ C$  e houve uma queda de temperatura de  $0,40\ ^\circ C$ , registrada no termômetro.

- 3.6. (12 Pontos) A partir dos dados acima, qual a entalpia de dissolução do cloreto de sódio, em  $kJ\ mol^{-1}$ ? Considere que a solução formada tem as mesmas propriedades citadas anteriormente no item “3.1”, e que o volume líquido final não é alterado pela adição do sal. **ATENÇÃO:** Caso você não tenha resolvido o item “3.1”, considere a capacidade calorífica do calorímetro como sendo igual a  $50\ J\ ^\circ C^{-1}$ .
- 3.7. (20 Pontos) Utilizando os dados abaixo, fornecidos para os experimentos (realizados de forma idêntica à mostrada no vídeo) com o cloreto de lítio e o cloreto de potássio, determine as entalpias de dissolução, em  $kJ\ mol^{-1}$ , destes sais. Considere que as soluções formadas têm as mesmas propriedades citadas anteriormente no item “3.1”, e que o volume líquido final não é alterado pela adição do sal. **ATENÇÃO:** Caso você não tenha resolvido o item “3.1”, considere a capacidade calorífica do calorímetro como sendo igual a  $50\ J\ ^\circ C^{-1}$ .

Dados:

Sal	Massa pesada/g	Temperatura inicial/ $^\circ C$	Temperatura final/ $^\circ C$
LiCl	4,239	22,7	29,2
KCl	7,455	22,6	18,6

- 3.8. (24 Pontos) A partir dos dados mostrados abaixo calcule as entalpias de dissolução do cloreto de sódio, cloreto de lítio e cloreto de potássio:

Dados: entalpias de hidratação,  $\Delta H_{HID}$  (à 25 °C).

Íon	$\Delta H_{HID}/(kJ\ mol^{-1})$
Li <sup>+</sup>	-558
Na <sup>+</sup>	-444
K <sup>+</sup>	-361
Cl <sup>-</sup>	-340

Dados: entalpias de rede ou energia reticular,  $\Delta H_L$  (à 25 °C).

Sal	$\Delta H_L/(kJ\ mol^{-1})$
LiCl	-861
NaCl	-788
KCl	-718

- 3.9. (6 Pontos) Cite três fontes de erro nas determinações dos calores de dissolução.
- 3.10. (6 Pontos) Sabe-se que o cloreto de lítio é um sal bastante higroscópico. Sugira dois cuidados que devem ser adotados com este sal, na determinação aqui mostrada, considerando os passos entre a armazenagem e a pesagem.

