



PROGRAMA NACIONAL OLIMPÍADAS DE QUÍMICA
XXIX OLIMPÍADA NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA
Exame aplicado em 19/05/2023



Questões Analítico-Expositivas

Questão 1

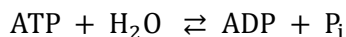
A respiração celular é um processo bioquímico que ocorre em todas as células do corpo humano, sendo responsável pela produção de energia necessária à realização das funções celulares. Nas primeiras etapas da respiração celular, a glicose é quebrada por meio do processo de glicólise. Na primeira reação preparatória da glicólise, a glicose é convertida em glicose-6-fosfato, num processo chamado de fosforilação. A reação bioquímica é escrita como:



em que P_i representa o fósforo inorgânico. Esta reação possui energia livre de Gibbs padrão positiva, com valor $\Delta G^0 = +13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo, portanto, um processo endergônico.

a) Calcule a constante de equilíbrio para a reação de fosforilação da glicose, à temperatura de 37°C .

A reação de fosforilação da glicose ocorre devido ao acoplamento da hidrólise da adenosina trifosfato (ATP) que por ser bastante exergônica “fornece” a energia livre necessária à fosforilação. A reação bioquímica de hidrólise é:



em que ADP é a adenosina difosfato, resultante da perda de um fosfato do ATP. O valor da variação da energia livre de Gibbs padrão para a reação é $-30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para a reação em equilíbrio: $\text{Glicose} + P_i \rightleftharpoons \text{Glicose-6-fosfato} + H_2O$

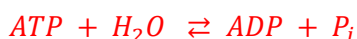
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = 0$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{13800 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}(310 \text{ K})}} = 4,7 \times 10^{-3}$$

b) Calcule a constante de equilíbrio para a hidrólise do ATP, à temperatura de 37°C .

Para a reação em equilíbrio:



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = 0$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{-30500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}(310 \text{ K})}} = 1,4 \times 10^5$$

c) Calcule o valor da variação da energia livre de Gibbs padrão para a reação resultante do acoplamento entre a fosforilação da glicose e a hidrólise do ATP. Calcule a constante de equilíbrio desse “acoplamento”, a 37 °C.

Para a reação global obtida da soma das duas anteriores:



$$\Delta G^0 = (13,8 - 30,5) = - 16,7 \text{ kJ.mol}^{-1} = - 16700 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$K_{eq} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = e^{-\frac{- 16700 \text{ J.mol}^{-1}}{8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}(310 \text{ K})}} = 651,7$$

A Tabela a seguir mostra as concentrações de ATP, ADP e P_i nas células musculares quando os músculos estão em repouso e em recuperação após exercícios intensos.

Tabela 1: concentrações de ATP, ADP e P_i nas células musculares.

Condição Fisiológica (37 °C)	ATP	ADP	P _i
músculos em repouso	8 mM	9 μM	4 mM
músculos após exercícios intensos	8 mM	7 μM	1 mM

d) Calcule a variação da energia livre de Gibbs para a hidrólise do ATP nas células musculares, nas duas condições fisiológicas mostradas na Tabela 1, a 37 °C.

Para o músculo em repouso:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

$$\Delta G = (-30500) + (8,314) \cdot (310) \ln \frac{(9 \times 10^{-6})(4 \times 10^{-3})}{(8 \times 10^{-3})}$$

$$\Delta G = - 62231 \text{ J.mol}^{-1} = - 62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Para o músculo após exercícios:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]}$$

$$\Delta G = (-30500) + (8,314) \cdot (310) \ln \frac{(7 \times 10^{-6})(1 \times 10^{-3})}{(8 \times 10^{-3})}$$

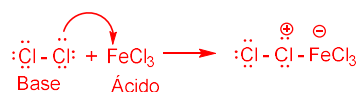
$$\Delta G = - 66451 \text{ J.mol}^{-1} = - 66,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Questão 2

Os compostos aromáticos derivados do benzeno possuem diversas aplicações. Dentre eles há o DCB (diclorobenzeno), que tem diferentes usos a depender do isômero formado na reação que ocorre na proporção de 1:2 (benzeno : gás cloro) em presença de um catalisador, normalmente o FeCl_3 . Na primeira etapa, temos a reação 1:1 do benzeno com gás cloro. O produto formado nesta primeira etapa, monossustituído, reage com o excesso do gás cloro formando o produto dissustituído (isômeros).

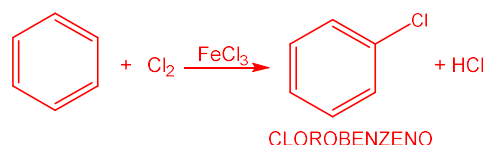
a) Nas reações citadas, o gás cloro reage com o cloreto férrico (catalisador), formando um complexo intermediário para gerar o eletrófilo necessário à reação com o benzeno. Escreva a reação que representa a formação desse complexo, indicando o ácido e a base. Indique, também, em qual teoria ácido-base a reação se enquadra, dentre Arrhenius, Bronsted-Lowry ou Lewis.

Teoria ácido-base de Lewis



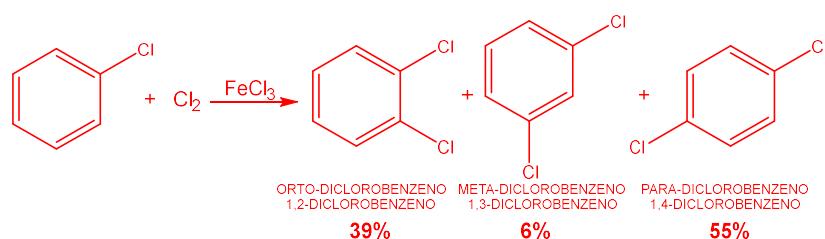
b) Escreva a reação descrita na primeira etapa entre benzeno e gás cloro, indicando o tipo de reação representada e o produto monossustituído formado.

Reação de Halogenação (Substituição eletrofílica aromática)



c) Escreva a reação após a formação do produto monossustituído com excesso de gás cloro, indicando a fórmula e nome (usual e oficial) dos isômeros formados. Associe o percentual de formação de 6%, 39% e 55% a esses isômeros.

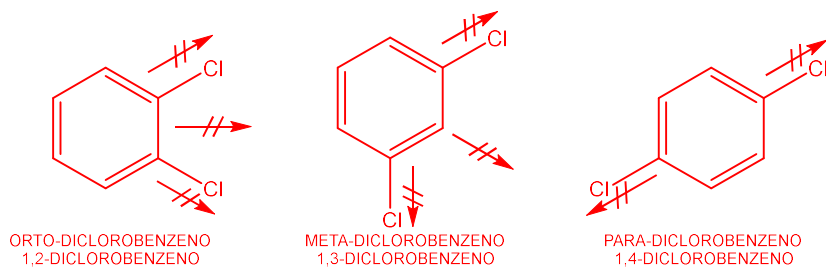
Produto formado: $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$



Os percentuais acima se justificam devido o cloro, como todos os halogênios, mesmo sendo eletronegativo, é um grupo desativante fraco, e doa elétrons por ressonância ao anel benzênico estabilizando a carga positiva, e dirigindo a substituição eletrofílica as posições orto e para.

d) Entre os isômeros formados, dois deles se apresentam como líquidos, a 25 °C, e um deles, como sólido. Faça a associação correta entre esses isômeros e seu estado físico a 25 °C. Justifique sua resposta. Desconsidere a interferência do hidrácido do halogênio.

Os compostos orto e meta, por terem momento dipolar resultante diferente de 0 (zero), suas são moléculas polares, menos estáveis, logo tendem a ter maior entropia, sendo líquidos. Como o composto para, tem momento dipolar resultante igual a 0 (zero), suas moléculas são apolares, logo tendem a ter menor entropia, sendo sólido.



Questão 3

O Brasil é o maior produtor de Nióbio do mundo, com 75% de sua produção. Este metal é utilizado em ligas metálicas conferindo ao aço uma resistência térmica e mecânica muito maior. Sua utilidade vai desde tubulações de gasodutos, propulsores de foguetes, motores de aeroplanos, supercondutores utilizados em Ressonância Magnética Nuclear e até em joias. É encontrado na natureza, principalmente, em óxidos mistos de fórmula $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ que são denominados Tantalita, se predominar o Tântalo, e Columbita (niobita), se predominar o nióbio. O estado de oxidação mais estável desses minérios é 5+. Para a separação do óxido de nióbio é feita uma reação com ácido fluorídrico formando o ácido oxipentafluornióbio e o ácido heptafluortântico. Em seguida, é feita uma extração com ciclo-hexanona e o óxido de nióbio é precipitado quando o ácido reage com hidróxido de amônio, formando fluoreto de amônio e água. Para se produzir o ferronióbio é feita uma reação aluminotérmica quando o óxido de nióbio(V) e o óxido de ferro(III) reagem com alumínio em pó gerando uma liga ferronióbio com 66% de Nb e 33% de Fe. Para obter o nióbio puro basta conduzir a mesma reação aluminotérmica, sem a adição de óxido de ferro.

a) Escreva a equação química que representa a reação balanceada do óxido de nióbio com ácido fluorídrico.



b) Escreva a equação química que representa a reação balanceada do óxido de tântalo com ácido fluorídrico.



c) Escreva a equação química que representa a reação balanceada do ácido oxipentafluornióbio com hidróxido de amônio.



d) Escreva a equação química que representa a reação balanceada aluminotérmica dos óxidos de nióbio e de ferro com alumínio em pó.



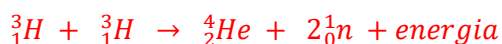
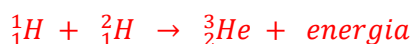
Questão 4

Vênus é o segundo planeta a partir do Sol, tendo uma pressão parcial de dióxido de carbono de 87 atm e uma temperatura de aproximadamente 500 °C, fato que faz os cientistas creem que as rochas sejam ricas em carbonatos. Tal fato se deve ao analisar a decomposição do carbonato de cálcio, em 726 °C, em um sistema fechado. Quando a pressão parcial de gás carbônico chega a 0,22 atm é estabelecido o equilíbrio químico.

a) Indique o tipo de reação que ocorre no Sol. Forneça um exemplo dessa reação envolvendo isótopos do elemento químico mais simples, mais abundante no cosmo (aproximadamente 93% dos átomos) e mais leve.

No Sol ocorre a fusão a partir de átomos de isótopos de hidrogênio para formar hélio.

Exemplos de Reações:



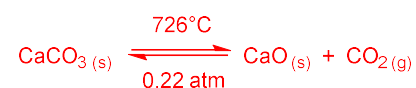
b) Escreva a reação de decomposição do carbonato de cálcio em um sistema aberto e em um sistema fechado nas condições citadas no texto.

Sistema aberto:



Como o sistema é aberto, não se atinge um equilíbrio químico, sendo a reação uma reação de decomposição pela perda de dióxido de carbono para o ambiente.

Sistema fechado:



Como o sistema é fechado, se atinge o equilíbrio químico, nas condições de 0,22 atm a 726 °C, visto que não há perda de dióxido de carbono para o ambiente, o que provocaria o deslocamento do equilíbrio químico totalmente no sentido direto da reação.

c) Nas condições do sistema fechado, escreva as equações de equilíbrio em função da concentração e da pressão parcial para a decomposição do carbonato de cálcio.

Como o CaCO_3 e CaO estão no estado sólido, eles se mantêm constantes no equilíbrio químico, logo, não compõem as equações para o equilíbrio no sistema, sendo:

$$K_C = [\text{CO}_2] \quad \text{e} \quad K_P = P_{\text{CO}_2}$$

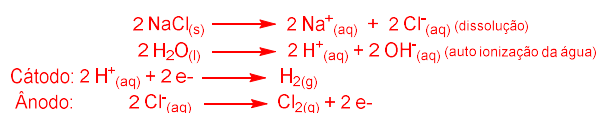
d) Explique por que os cientistas afirmam que as rochas em Vênus seriam ricas em sais de carbonato.

Porque Vênus simula a condição de um sistema fechado, onde apesar da alta temperatura (aprox. 500 °C), a pressão parcial de CO_2 é de 87 atm (aprox. 400 vezes maior) que a condição estabelecida para o equilíbrio químico a 0,22 atm, sendo assim, o equilíbrio químico estaria deslocado no sentido inverso resultando a formação de sais de carbonato.

Questão 5

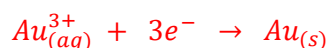
Os processos eletroquímicos são os mais diversos possíveis no ambiente e, basicamente, estão presentes nas reações químicas que ocorrem nas pilhas e baterias; sistemas de eletrólise ígnea e aquosa, como eletrodeposição de metais; e os processos de corrosão.

a) A indústria de soda-cloro é considerada uma indústria de base ou primária. Sabendo que ela aplica o processo de eletrólise aquosa tendo como base o minério sal-gema (rochas sedimentares, nas quais o principal constituinte é o cloreto de sódio), escreva as equações químicas das semirreações que ocorrem nos eletrodos e da reação global dos produtos formados ao final da eletrólise do sal-gema.



b) A eletrodeposição de metais, como a eletrodeposição de ouro sob metais para confecção de joias folheadas e circuitos eletrônicos, é uma técnica usada desde 1977. Calcule a massa, em miligramas com aproximação de 2 casas decimais, de ouro eletro-depositada em uma área de 0,25 m² sabendo que foram aplicados 2 A/m² (Amperes por m²) por 30 min, usando um eletrodo de ouro puro em uma solução de nitrato de ouro(III).

Para responder precisamos da reação que ocorre no processo:



Para cada 1 m² (metro quadrado = unidade de medida de área) foram usados 2 A (amperes = corrente elétrica), assim temos, que para 0,25 m² foram usados uma corrente de 0,5 A.

Sabendo que $Q = i \times t$, logo, para 30 min (1.800 s) e 0,5 A teremos $Q = 900 \text{ C}$ (coulomb = carga elétrica).

Com base na reação acima, para cada 1 mol de Au (ouro), 197 g/mol, formado, foram necessários 3 mol de elétrons, onde, para cada 1 mol de elétrons temos uma carga de 96.500 C. Por regra de três chegaremos a massa depositada de 0,61244 g = 612,44 mg.

c) Os processos de corrosão atingem vários metais, sendo o mais comum o ferro, que é oxidado aos óxidos mais estáveis com 2 estados de oxidação. Escreva as equações balanceadas, com os menores números inteiros possíveis, de oxidação do ferro com base nos seus diferentes estados de oxidação e forneça o nome dos óxidos formados.



d) Em pH = 7,0, temos que o potencial de oxidação da água é de 0,42 V. Para o íon ferroso, o potencial padrão de redução é de -0,44 V. Com base nesses dados, indique se podemos usar canos de ferro para o sistema de abastecimento de água. Justifique sua resposta.

Sim. O ferro não sofre oxidação na água a pH = 7, pois o estado de oxidação do íon ferroso (Fe^{2+}), $E^0_{red} = -0,44\text{V}$, é menor que o potencial de redução da água, $E^0_{red} = -0,42\text{V}$.

OBS. O íon férrico (Fe^{+3}) somente se forma em condições oxidantes (presença de ar úmido, gás oxigênio e água)