

Olimpíada Brasileira de Química 2020 - Fase IV

Gabarito Oficial

Questão 1

As resinas de troca iônica são materiais porosos, usados comumente na forma de pequenos grânulos e que possuem grupos funcionais nas suas superfícies capazes de realizar a troca de íons. No processo de troca iônica, os íons presos sobre uma resina trocadora são trocados por íons da solução que é colocada em contato com a resina. As resinas trocadoras de cátions (catiônicas) contêm grupos ácidos na superfície, enquanto as resinas trocadoras de ânions (aniônicas) possuem grupos básicos.

De acordo com o que foi apresentado no vídeo “Equilíbrio de solubilidade: Kps do Bromato de prata”, responda aos itens a seguir:

1.1. Após o “empacotamento” da resina de troca catiônica, verificou-se o pH da solução eluída da coluna. O que o resultado observado indica?

Verificou-se que o meio encontrava-se neutro (ou levemente ácido pH ~6) indicando que não está ocorrendo trocas com a água destilada, indicando que a coluna possui íons H^+ disponíveis para a troca.

1.2. Antes de ser “passada” pela coluna de troca iônica, a solução de Bromato de Prata foi filtrada. Observa-se que o papel de filtro não foi molhado nesta ocasião. O procedimento está correto? Justifique.

O procedimento está correto pois deseja-se estudar a quantidade de íons presentes na solução saturada. Caso o papel fosse molhado, poderia acontecer uma pequena diluição da solução, alterando o resultado final do Kps.

1.3. Qual é o nome da vidraria utilizada na transferência da solução de Bromato de Prata para dentro da coluna? Qual é a justificativa para o uso dessa vidraria?

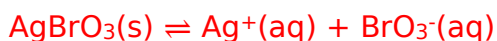
Pipeta. Medição com precisão de um volume determinado de solução.

1.4. Por que o analista, ao final da titulação, gotejou a solução eluída da coluna no Erlenmeyer? O que o resultado observado indica?

Para garantir que todo H^+ já tinha sido eluído da coluna. Como a última gota da coluna não virou o indicador para a coloração anterior, o resultado indicou que todo o H^+ já tinha sido eluído para o Erlenmeyer anteriormente.

1.5. Com base nos dados do experimento, qual o valor do Kps do Bromato de Prata?

Foram utilizados 10,30 mL de solução $0,02032 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH = $0,2093 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de OH^- utilizado. Cada mol de OH^- reage com 1 mol de H^+ e cada 1 mol de H^+ troca com 1 mol de Ag^+ na coluna. Logo passou pela coluna $0,2093 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de Ag^+ que estavam presentes em 25,00 mL de solução saturada. Logo a $[Ag^+]$ na solução saturada era $8,372 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



$$\text{Cálculo do } K_{\text{PS}}: K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+][\text{BrO}_3^-] = (8,372 \cdot 10^{-3})^2 = 7,009 \cdot 10^{-5}$$

1.6. Explique o resultado observado no teste do eluído da coluna (após regeneração da resina) com solução de NaCl.

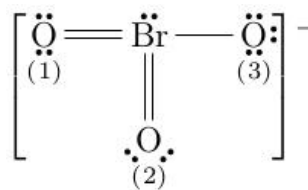
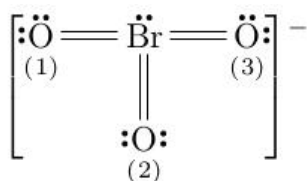
A Regeneração da resina trocou os íons Ag^+ que estavam ligados na resina pelos íons H^+ do ácido Nítrico. Os íons Ag^+ foram eluídos e com isso ocorreu a precipitação de AgCl ao adicionar NaCl na solução eluída da coluna.

1.7. Baseado nos resultados mostrados, a resina poderia ser regenerada utilizando HCl concentrado?

Não pois ocorreria a precipitação de AgCl dentro da coluna, inviabilizando sua reutilização.

(Caso o aluno responda que pode ser regenerada, por um desconhecimento do que é regenerar uma coluna, justificando pela formação e separação do AgCl sólido, com alguma coerência, a resposta estará parcialmente correta).

1.8. Calcule as cargas formais dos átomos nas estruturas de Lewis do ânion bromato mostradas abaixo:



Cargas formais

$$\text{Br} = -1$$

$$\text{O (1)} = 0$$

$$\text{O (2)} = 0$$

$$\text{O (3)} = 0$$

Cargas formais

$$\text{Br} = 0$$

$$\text{O (1)} = 0$$

$$\text{O (2)} = 0$$

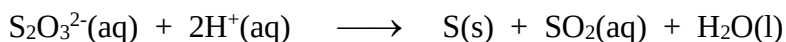
$$\text{O (3)} = -1$$

1.9. Baseando-se nos cálculos das cargas formais acima, aponte a estrutura mais estável para o ânion. Justifique.

Apesar de ambas apresentarem cargas formais mínimas, a estrutura da direita apresenta a carga formal negativa sobre o elemento mais eletronegativo, sendo assim a estrutura mais estável.

Questão 2

No experimento “Determinação da lei cinética de uma reação de formação de enxofre” mostrado no vídeo a reação química estudada foi



A técnica experimental consiste em se medir o tempo transcorrido, Δt , desde a mistura dos reagentes até que a reação atinja um *mesmo grau de formação de produtos* [quantidade fixa de enxofre, embora desconhecida, em suspensão em um mesmo volume de água]. Para tanto, colocou-se o béquer contendo uma solução de tiosulfato de sódio de quantidade de matéria conhecida sobre uma superfície branca e, sob o béquer, colocou-se uma tira de plástico preto. O tempo decorrido desde a adição de ácido clorídrico até não mais se perceber a tira preta foi registrado.

Foram preparadas cinco soluções de tiosulfato de sódio em água em cinco béqueres de 100 mL, conforme a tabela abaixo e o procedimento descrito acima foi repetido para cada uma das soluções, mantendo-se a concentração de H^+ constante, em excesso, com os seguintes valores de tempo obtidos para a reação a 25 °C:

Béquer	Volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,30 mol L ⁻¹ / mL	Volume de H_2O / mL	Tempo / s
1	25,0	0,0	27
2	20,0	5,0	52
3	15,0	10,0	136
4	7,5	17,5	270
5	5,0	20,0	930

Para estudar o efeito da temperatura na reação, foi preparado um banho de gelo e no béquer foram colocados um béquer contendo a solução de tiosulfato e um béquer contendo HCl 2,0 mol L⁻¹. As soluções de tiosulfato utilizadas e os resultados obtidos são mostrados a seguir:

Béquer	Volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,30 mol L ⁻¹ / mL	Volume de H_2O / mL	Tempo / s
1	25,0	0,0	57
3	15,0	10,0	230
5	5,0	20,0	1620

De acordo com o vídeo, com a descrição dos experimentos e dos resultados apresentados, responda os itens a seguir:

2.1. Determine a ordem da reação em relação ao $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Como a velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração dos reagentes elevada a expoentes determinados experimentalmente, e inversamente proporcional ao tempo de reação, podemos concluir que a concentração do $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ elevada a um expoente é inversamente proporcional ao tempo de reação. Assim temos:

$$\frac{1}{t} = k[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^a$$

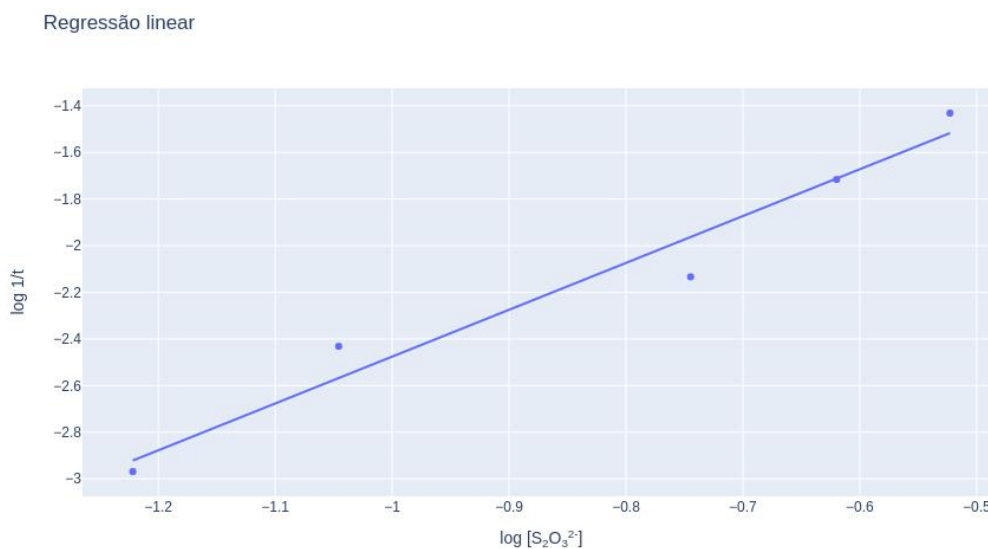
Tirando o logaritmo dos dois lados temos:

$$\log \frac{1}{t} = \log k + a \log [S_2O_3^{2-}]$$

As concentrações de $S_2O_3^{2-}$ para os diferentes volumes utilizados são dadas por

Volume de $S_2O_3^{2-}$ 0,30 mol L ⁻¹ / mL	$[S_2O_3^{2-}]/(\text{mol L}^{-1})$
25,0	0,3
20,0	0,24
15,0	0,18
7,5	0,09
5,0	0,06

Fazendo a regressão linear entre o logaritmo do inverso do tempo e o logaritmo da concentração de $S_2O_3^{2-}$ obtemos o seguinte resultado:



Com a equação de regressão

$$\log 1/t = -0,467 + 2 \log [S_2O_3^{2-}]$$

Portanto, $a = 2$ e a reação é de segunda ordem em relação ao $S_2O_3^{2-}$.

OBS: Se no lugar da regressão linear o estudante usar a relação $\Delta y/\Delta x$ para encontrar o coeficiente angular também está correto.

2.2. A maneira como o experimento foi conduzido garante que, de maneira aproximada, podemos garantir que a concentração de enxofre produzido é sempre a mesma no

momento que os intervalos de tempo foram registrados. Explique porque a afirmação anterior é verdadeira.

Isso acontece porque o intervalo de tempo era foi medido sempre que a fita preta não podia ser mais vista, e isso acontece sempre para uma mesma quantidade de enxofre. Logo, a quantidade final de enxofre em todos os experimento era a mesma.

2.3. Assumindo que a reação é de ordem zero em relação ao H^+ , determine a energia de ativação da reação.

Assumindo que a reação é de ordem zero em relação ao H^+ , a constante de velocidade da reação a 25 °C é a constante encontrada na regressão linear. Logo:

$$\log k = -0,467$$

$$k = 0,341 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Fazendo a regressão linear com os dados dos experimentos realizados a 0 °C encontramos a seguinte equação

$$\log 1/t = -0,757 + 2 \log [S_2O_3^{2-}]$$

Assim

$$\log k = -0,757$$

$$k = 0,175 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

A equação de Arrhenius é dada por

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Logo, conhecendo a constante de velocidade em duas temperaturas diferentes, é possível aplicar a equação de Arrhenius a cada uma delas

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

Dividindo as duas equações e tirando o ln dos dois lados temos

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

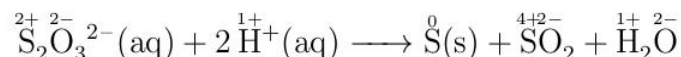
Substituindo os valores na última equação

$$\ln \frac{0,341}{0,175} = -\frac{E_a}{8,3145} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{273,15} \right)$$

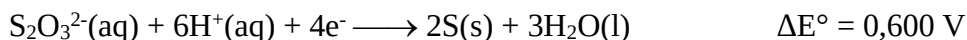
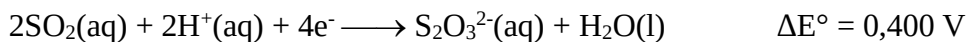
$$E_a = 18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = 18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2.4. A reação estudada no experimento é uma reação de desproporcionamento? Justifique.

A reação é de desproporcionamento, pois o enxofre sofre oxidação e redução na reação

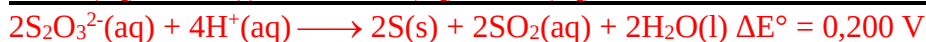
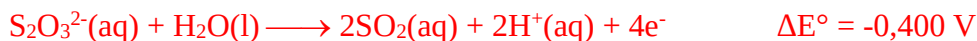
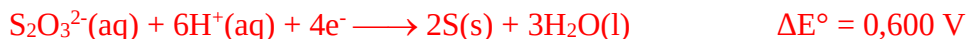


2.5. Dadas as seguintes semi-reações com os respectivos potenciais de redução em meio ácido:



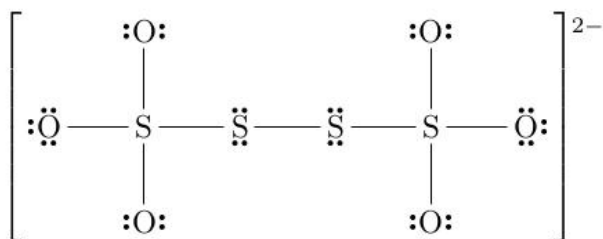
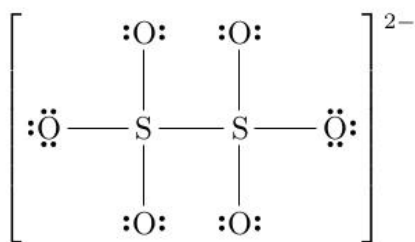
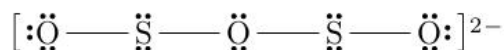
Determine se a reação que ocorre no experimento é espontânea. Justifique com cálculos.

Somando a segunda equação com o inverso da primeira temos



Como $\Delta E^\circ > 0$, a reação é espontânea.

2.6. Escreva as estruturas de Lewis dos íons tiosulfato, ditionato ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) e tetrationato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$).



2.7. No experimento foi utilizada uma bureta para medir os volumes das soluções utilizadas. A bureta é o instrumento mais adequado para fazer essas medições? Justifique.

Não. Deveria ter sido usado um instrumento de maior precisão, como uma pipeta.

2.8. No experimento foram medidos os intervalos de tempo até que não fosse mais possível visualizar a tira de plástico preta abaixo do béquer. Qual a propriedade da suspensão que impede que a tira de plástico preta seja visualizada? Explique.

A suspensão em questão é um colóide que apresenta a propriedade de dispersar a luz que incidente. Esse fenômeno é conhecido como efeito Tyndall.

Questão 3

A acetanilida é uma amida do grupo dos primeiros analgésicos, introduzidos a fim de substituir os derivados da morfina. Apesar disso, a acetanilida é tóxica, pois causa sérios problemas no sistema de transporte do oxigênio. O paracetamol (*N*-acetil-*p*-amino-fenol) é um exemplo da utilização de um derivado da acetanilida, solúvel em água e freqüentemente utilizado em preparações líquidas analgésicas e antipiréticas para crianças. Neste vídeo é mostrada a preparação de outros derivados da acetanilida.

De acordo com o que foi apresentado no vídeo “Nitração da Acetanilida”, responda aos itens a seguir:

3.1. Com relação às medições de volume do ácido acético glacial e do ácido sulfúrico concentrado, por que foi utilizada proveta ao invés de pipeta volumétrica?

A pipeta volumétrica é um tipo de frasco TD (*to delivery*), ou seja, construída para entregar um volume preciso de líquido. No experimento em questão tal precisão na medida do volume não era necessária, uma vez que não havia interesse no aspecto quantitativo da reação, apenas qualitativo. Assim, uma proveta pode ser útil para medidas aproximadas dos volumes.

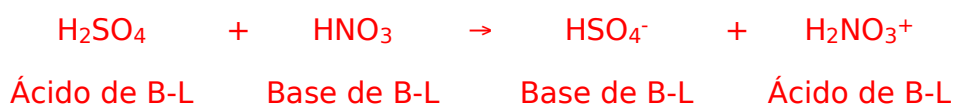
3.2. Observou-se que o meio ácido (após adição de ácido sulfúrico concentrado) permitiu a solubilização da acetanilida. Por que não se observou essa solubilização quando foi adicionado apenas o ácido acético glacial?

O ácido acético glacial tem uma polaridade maior do que a acetanilida, o que desfavorece a sua solubilização. Quando o ácido sulfúrico, um ácido bem mais forte do que o ácido acético, é adicionado, a acetanilida sofre protonação tornando-se mais polar e assim solubilizando no meio. O ácido acético por ser mais fraco não consegue protonar a acetanilida.

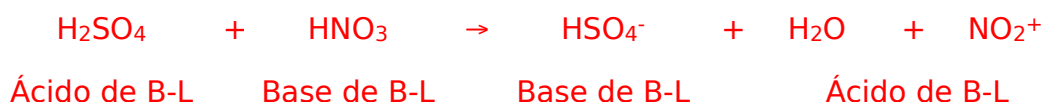
3.3. O experimento ocorreria da mesma forma, se ao invés de utilizar ácido acético glacial, fosse utilizado água como solvente? Explique.

Da mesma forma que anteriormente, a acetanilida não seria solubilizada prontamente em água (devido a diferença de polaridade) e a adição do ácido sulfúrico proporcionaria a hidrólise da acetanilida em ácido acético e anilina. Portanto, o composto de partida seria alterado.

3.4. A solução sulfonítrica obtida pela mistura dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados, fornece o eletrófilo NO_2^+ . Esquematize a reação de formação deste eletrófilo e aponte as espécies que são classificadas como ácido e base de Brønsted-Lowry.



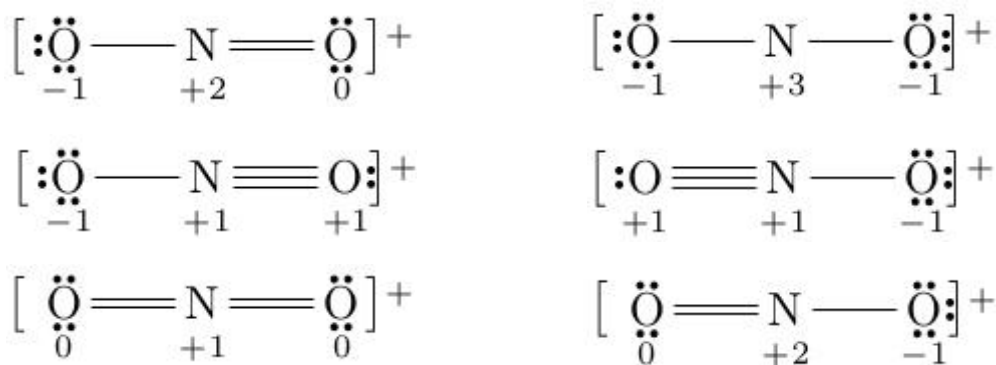
Pode ser mostrada a reação global:



Para fins de pontuação, tanto H_2O quanto NO_2^+ serão aceitos como ácido de B-L, tendo em vista que decorrem da decomposição de H_2NO_3^+ .

3.5. Desenhe três possíveis estruturas de ressonância do NO_2^+ e utilizando as cargas formais, justifique qual deve ser a mais estável.

Aqui são apresentadas as seis estruturas mais estáveis, as quais espera-se que os estudantes escolham três dentre elas (as cargas formais são mostradas abaixo de cada átomo):



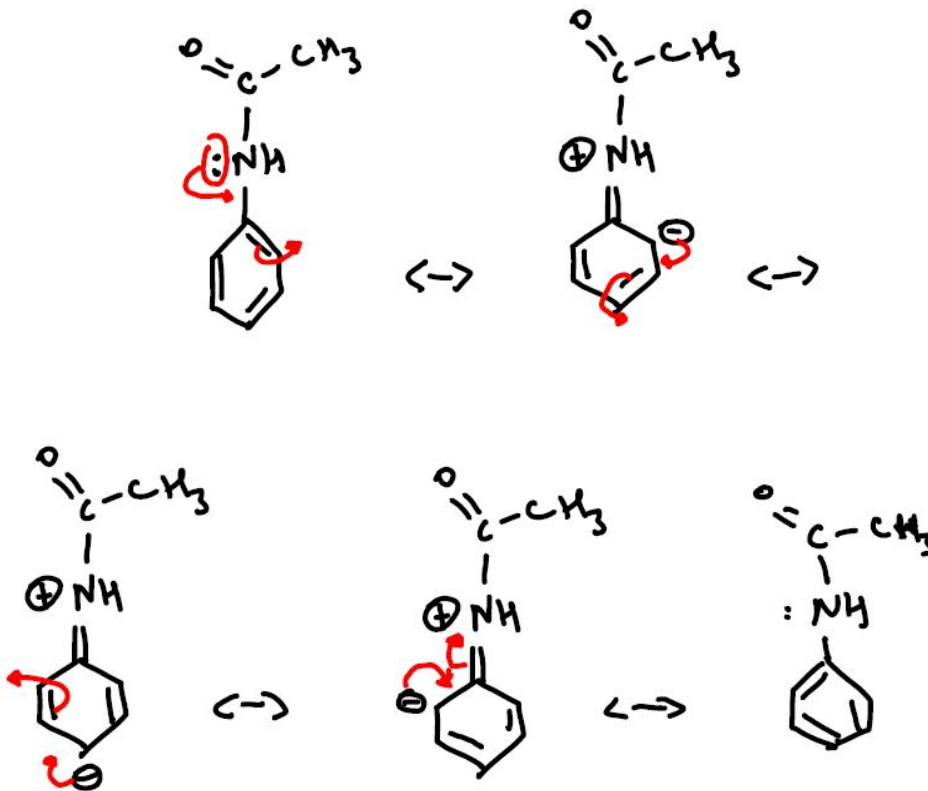
A estrutura que deve ser apontada como mais estável é aquela que minimiza as cargas formais e onde cargas negativas são atribuídas ao átomo mais eletronegativo (oxigênio) ou cargas positivas atribuídas ao átomo menos eletronegativo (nitrogênio).

OBS: Caso o estudante apresente alguma estrutura diferente das que foram apresentadas aqui ela será considerada caso esteja apresentada de maneira correta.

3.6. A adição de cloreto de sódio ao banho de gelo proporciona uma menor temperatura, porém se observa que o gelo derrete mais rapidamente. Há alguma contradição neste fato? Justifique.

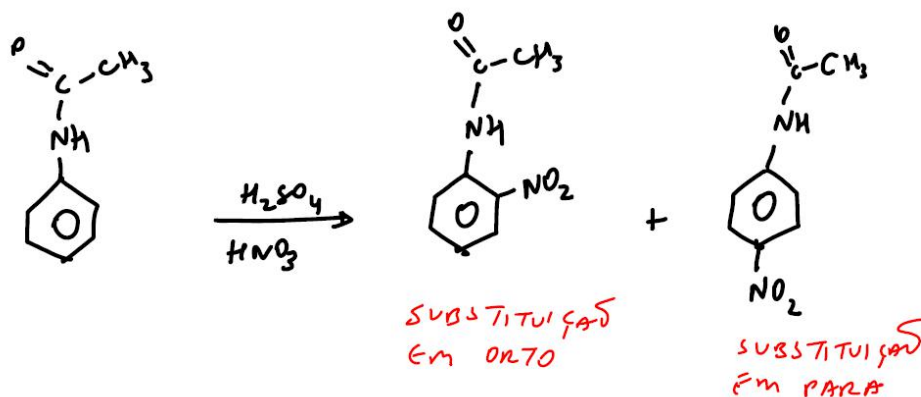
Quando o sal é adicionado e se dissolve na água que está em equilíbrio com o gelo (aqui considerado o sistema), devido ao efeito coligativo crioscópico a temperatura do equilíbrio diminui. No entanto, uma vez que a diferença de temperatura entre o sistema e as vizinhanças é a força diretora para o fluxo de calor que vai das vizinhanças para o sistema, o derretimento do gelo é favorecido e assim ocorre de forma mais rápida.

3.7. Desenhe as estruturas de ressonância da acetanilida e indique quais as posições preferenciais para o ataque do eletrófilo. A resposta só será válida acompanhada das estruturas de ressonância.



As posições preferenciais para o ataque do eletrófilo são *orto* e *para*.

3.8. Esquematize a reação de nitração da acetanilida mostrando as estruturas desta e dos dois produtos principais esperados.



3.9. Qual dos dois produtos da reação é esperado em quantidade majoritária? Justifique.

O produto majoritário é aquele cuja substituição eletrofílica ocorre na posição *para*, uma vez que a substituição na posição *orto* é desfavorecida graças ao impedimento estérico imposto pelo grupo acetil ligado ao nitrogênio.

3.10. Observa-se que o papel de filtro foi molhado na ocasião da filtração à vácuo. O procedimento está correto? Justifique.

O procedimento está correto. O objetivo de molhar o papel de filtro antes da filtração à vácuo é permitir a adesão do papel ao funil, impedindo que algum material passe pelos orifícios. O contato da mistura de sólidos com o papel úmido não consiste em um problema, uma vez que o próprio procedimento corresponde a uma lavagem com água, visando eliminar impurezas solúveis.

3.11. Após a lavagem com água gelada, espera-se que a mistura sólida de produtos seja enriquecida em um dos produtos esperados. Indique qual é o produto e o porquê disso ocorrer.

A tendência é que a lavagem com água favoreça a solubilização do produto mais polar, no caso, aquele decorrente da substituição eletrofílica em *orto*. Desse modo, a mistura sólida tende a ser enriquecida com o produto cuja substituição ocorreu em *para*.