

XXI OLIMPIADA IBEROAMERICA DE QUIMICA

Bogotá, D. C. - Colombia 2016

Prova Experimental

PRIMEIRO PROBLEMA

REVISÃO TEÓRICA

CLASSIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS POR SOLUBILIDADE

Relação entre a estrutura molecular e as propriedades físicas

Antes de começar você deve se lembrar que durante o desenvolvimento do exame deve usar os equipamentos de proteção individual (jaleco de laboratório, luvas de borracha nitrílica, óculos de segurança). Deve usar sapatos baixos, calças compridas(sem shorts ou saia), não usar jóias tais como anéis, pulseiras, brincos, correntes, piercing e relógios.

Com este problema nós pretendemos avaliar a sua capacidade de classificar os compostos orgânicos de acordo com a sua solubilidade em diferentes solventes. Nós vamos lhe dar o nome e estrutura de várias substâncias, das quais deve prever a solubilidade em diferentes solventes e localizar corretamente no grupo de solubilidade.

Uma solução é uma mistura homogênea de espécies químicas dispersas em escala molecular. A partir desta definição segue-se que as soluções formam uma fase única.

Consequentemente, se uma substância é dissolvida em outra, as forças entre as partículas que mantêm a identidade física de soluto e do solvente devem ser quebrados de modo a que as partículas individuais das substâncias possam se misturar. A energia necessária para quebrar estas forças é obtida (se a solução é formada) da energia liberada pela formação de novas forças de atração entre as unidades do soluto e do solvente.

O processo de dissolução de uma substância não é um processo simples, uma vez que todos os líquidos e os sólidos tendem a manter a sua composição e a identidade física, devido às forças que atuam sobre os íons e as moléculas de uma substância. A solubilidade de uma substância orgânica em vários solventes é um fundamento do método de análise qualitativa orgânica desenvolvido por Kamm, este método baseia-se em uma substância ser mais solúvel em um solvente quando as suas estruturas estão intimamente relacionados. Isto é "**semelhante dissolve semelhante**", por consequência, os solutos polares são solubilizados em solventes polares e os solutos apolares nos solventes apolares.

Dentro da solubilidade também existem regras de massa molecular e de posição em uma série homóloga, por exemplo, os compostos de 4 ou mais átomos de carbono com um grupo polar dificilmente será solúvel em solventes polares; deve-se considerar se os solventes utilizados causam uma reação química, tais como ocorre com ácidos e bases, e substâncias orgânicas capazes de formar sais de oxônio e sulfônio.

Independentemente das causas da dissolução do composto sob investigação, **CONSIDERA-SE QUE OCORRE DISSOLUÇÃO QUANDO 0,1g DE UMA SUBSTÂNCIA SÓLIDA OU 0,2 mL DE UMA SUBSTÂNCIA LÍQUIDA FORMAM UMA FASE HOMOGÊNA COM 3 ML DE SOLVENTE.**

Solubilidade em água: Em geral, quatro tipos de compostos são solúveis em água: eletrólitos, ácidos, bases e os compostos polares. Enquanto para o eletrólitos, as espécies iônicas são hidratadas devido a interações íon-dípolo entre as moléculas de água e íons. Um grupo polar capaz de formar ligações de hidrogênio com a água, pode fazer com que uma molécula com porção de hidrocarboneto seja solúvel em água, se a porção de hidrocarboneto não seja superior a 4 ou 5 átomos de carbono em uma cadeia normal, ou 5 a 6 átomos de carbono de cadeia ramificada. Se mais do que um grupo polar está presente na molécula, a proporção de átomos de carbono é geralmente de 3 a 4 átomos de carbono por grupo polar.

Solubilidade em éter: Em geral, moléculas apolares ou ligeiramente polares se dissolvem em éter. Um composto polar ser solúvel em éter ou não, depende da influência dos grupos polares em relação aos grupos não polares presentes. Em geral, os compostos que têm um único grupo polar por molécula se dissolvem, a menos que eles sejam altamente polares, tais como ácidos sulfônicos. A solubilidade em éter não é critério único de classificação das substâncias por solubilidade.

Solubilidade em ácido clorídrico diluído: A maioria das substâncias solúveis em água e em ácido clorídrico diluído tem um átomo de nitrogênio básico. Aminas alifáticas são mais básicas do que aminas aromáticas, dois ou mais grupos arila ligados a um nitrogênio podem alterar as propriedades da amina por extensão, tornando-os insolúveis em ácido. Este mesmo efeito é observado em moléculas como difenilamina e nitro e a maioria dos polihaloarilaminas.

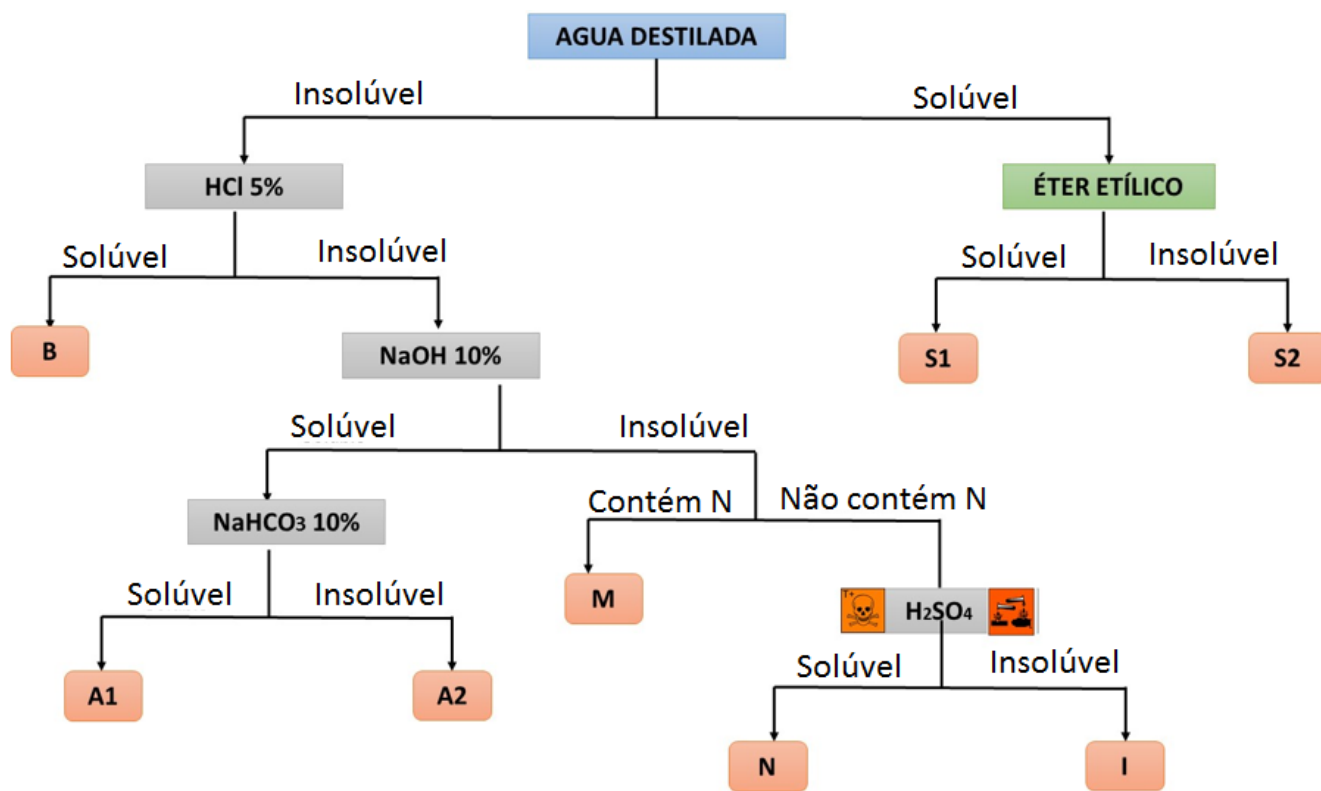
Solubilidade em hidróxido de sódio: Os compostos que são insolúveis em água, mas capazes de doar um próton a uma base diluída, podem se dissolver em água.

Solubilidade em bicarbonato de sódio: O conceito de acidez é relativo, um composto pode ser ácido ou básico em relação a outro. Os ácidos orgânicos são considerados ácidos fracos, mas dentro deles podem ser classificados como menos ou mais fracos em comparação com o ácido carbônico. A solubilidade em bicarbonato indica que a substância é um ácido relativamente forte.

Solubilidade em ácido sulfúrico concentrado: Este ácido é um doador de prótons muito eficaz, e é capaz de protonar até a base mais fraca. Diferentes tipos de compostos são solúveis neste ácido, os que contém oxigênio - exceto diariletés e compostos perfluorados, alcenos e alcinos, hidrocarbonetos aromáticos que são facilmente sulfonados, tais como isômeros meta dissubstituídos, os tri-hidroxissubstituídos e aqueles com três ou mais anéis aromáticos. Um composto que reage com ácido sulfúrico concentrado é considerada solúvel, mesmo que o produto da reação seja insolúvel.

Para simplificar a classificação e identificação de compostos orgânicos por solubilidade se estabelecem nove grupos de acordo com seu comportamento em seis solventes. O fluxograma (Figura N ° 1) apresenta o esquema geral de classificação de solubilidade.

Figura No. 1: Esquema de classificação para grupo de solubilidade



Compostos do grupo S2: contendo apenas C, H e O: ácidos dibásicos e polibásicos, ácidos hidroxílicos, poli-hidroxifenóis e poli-hidroxi-álcoois. Contendo halogêneos: ácidos halogenados, aldeídos ou álcoois halogenados, haletos de ácido.

Compostos do grupo S1: contendo C, H e O: álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, éteres, lactonas, poli-hidroxifenóis, carboidratos, alguns glicóis, anidridos. Contendo halogêneo: compostos halogenados da primeira divisão acima.

Compostos do grupo B: Os compostos (diaril e triaril aminas), aminoácidos, hidrazinas substituídas aril-substituídas, N-dialquilaminas, compostos anfóteros tais como aminofenóis, aminotiofenóis, aminosulfonamidas.

Compostos do grupo A1: contendo C, H e O: ácidos e anidridos (geralmente com 10 ou menos átomos de carbono formam-se dispersões coloidais saponáceas). Contendo halogêneos: haloácidos, poli-halo-fenóis.

Os compostos do grupo A2: que contêm C, H e O: ácidos (de elevada massa molecular que formam sabões), anidridos, fenóis, ésteres de ácidos fenólicos, enóis. Contendo halogênios: halofenóis.

Compostos do grupo M: contendo N: anilidas e toluidinas, amidas, nitroarilaminas, nitrohidrocarbonetos, aminofenóis, nitro, nitroxi e hidrazo compostos, di e triarilaminas, dinitrofenil-hidrazinas, nitratos, nitrilas.

Compostos do grupo N: álcoois, aldeídos e cetonas, ésteres, éteres, hidrocarbonetos insaturados e alguns aromáticos, acetais, anidridos, lactonas, polissacarídeos, fenóis de massa molecular elevada. Todos os outros compostos oxigenados que não estão nos grupos anteriores.

Compostos do grupo I: hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados, diariléteres.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este problema tem três partes: determinação experimental do grupo de solubilidade para amostras padrão, determinação experimental do grupo de solubilidade para uma amostra-problema e finalmente prever a solubilidade de substâncias, para as quais as suas estruturas químicas são dadas.

Realize os testes de solubilidade seguindo a ordem indicada no diagrama mostrado na base teórica deste guia. Todos os testes de solubilidade devem ser realizados à temperatura do laboratório, em tubos de ensaio e com agitação vigorosa a medida que se adiciona o solvente, segurando o tubo entre os dedos indicador e polegar. É conveniente utilizar uma proporção de 0,1 g (aproximadamente 1/4 da espátula fornecida) de um sólido ou 0,2 mL (5 gotas) de um líquido usando 3 mL de solvente.

Nota 1: Depois de ter classificado a substância em um grupo de solubilidade não é necessário continuar com essa substância nos outros testes de solubilidade.

Nota 2: A fim de acelerar o experimento, fornece-se um tubo de ensaio com marcação de 3 mL, o qual poderá ser usado como referência para medir os demais solventes. Caso o seu conta-gotas não retenha volume suficiente dos solventes, você pode pedir a troca deste, sem nenhuma penalização.

Nota 3: Use uma pipeta Pasteur plástica nova para cada substância líquida e descarte as pipetas usadas no copo béquer.

A DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO GRUPO DE SOLUBILIDADE (56 PONTOS)

Faça os testes de solubilidade de cada uma das substâncias padrão (exceto a anilina, nenhuma das outras amostras contém nitrogênio).

1. **Solubilidade em água destilada:** seguindo a indicação anterior coloque a substância em um tubo de ensaio e adicione aproximadamente 3 ml de água destilada, agite vigorosamente e observe se dissolve ou não.
2. **Solubilidade em éter (realizar apenas para substâncias que se dissolveram em água)** Coloque a substância num tubo de ensaio seco, em seguida, adicione 3 ml de éter, e agite vigorosamente. Observe se ocorre dissolução. Dependendo do resultado, classifique as substâncias nos grupos **S1** ou **S2**.
3. **Solubilidade em ácido clorídrico a 5%: (realizar apenas para as substâncias que não se dissolveram em água)** A cada tubo de ensaio adicione cerca de 0,1 g do sólido ou 0,2 ml da substância líquida, e em seguida adicione 3 ml de ácido clorídrico a 5%, em porções de 1 mL. Algumas bases orgânicas formam cloridratos que são solúveis em água, mas que se precipitam em excesso de ácido. Se, em qualquer momento, ocorrer a dissolução do composto, atribui-se ao grupo B.
4. **Solubilidade em NaOH a 10%: (realizar somente com as substâncias que não se dissolveram em HCl a 5%)** A cada tubo de ensaio adicione aproximadamente 0,1 g da substância sólida ou 0,2 mL da substância líquida, em seguida, adicione 3 mL de NaOH a 10%. Agite vigorosamente e observe se ocorre dissolução. Se o composto for solúvel em NaOH a 10%, proceda a determinar a solubilidade em NaHCO_3 a 10%. Dependendo deste resultado, classifique o composto nos grupos **A₁** ou **A₂**. Se o composto é insolúvel em

NaOH e contém nitrogênio em sua estrutura, classifica-se no grupo **M**, porém se não tem nitrogênio proceda ao ensaio de solubilidade em ácido sulfúrico.

5. **Solubilidade em bicarbonato de sódio a 10%: (realizar somente com as substâncias que se dissolveram em NaOH a 10%)** A cada tubo de ensaio, adicione aproximadamente 0,1 g da substância sólida ou 0,2 mL da substância líquida, e logo após adicione 3 mL da solução de NaHCO_3 , observe se há desprendimento de gás carbônico imediatamente ou depois de um curto tempo.
6. **Solubilidade em ácido sulfúrico: (Antes de realizar este ensaio você deve consultar as normas de segurança e avisar ao instrutor)** Coloque em um tubo de ensaio limpo e seco aproximadamente 0,1 g da substância sólida ou 0,2 mL da substância líquida. A seguir, adicione ácido sulfúrico concentrado escorrendo cuidadosamente pelas paredes do tubo até um máximo de 3 mL. Se o composto não se dissolver imediatamente, agite por um tempo sem aquecer e observe se há uma troca de cor, carbonização, polimerização, etc.; se o composto não se solubiliza ou não reage com o ácido sulfúrico, se classifica no grupo **I**, do contrário, se classifica como grupo **N**.
7. Complete a tabela No. 1 da seguinte forma: quando a substância for solúvel, indique **SIM** na célula correspondente da tabela; quando for insolúvel, escreva **NÃO**. Se não for necessário realizar o ensaio, indique com um traço (-).

Tabela 1: resultados de classificação das amostras-padrão.

Amostra Padrão	Água	Éter	HCl 5%	NaOH 10%	NaHCO_3 10%	H_2SO_4 concentrado	Grupo de solubilidade
Ácido salicílico							
Iso-octano							
Alfa-naftol							
Acetofenona							
Anilina							
Sacarose							
Etanol							

B DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO GRUPO DE SOLUBILIDADE DA AMOSTRA-PROBLEMA (24 PONTOS)

Seguindo a mesma metodologia empregada na classificação das amostras padrão, determine o grupo de solubilidade ao qual pertence a amostra-problema (por razões de segurança esta substância não contém nitrogênio). Complete a tabela No. 2.

Tabela 2: resultados da classificação da amostra-problema

Amostra-problema	Água	Éter	HCl 5%	NaOH 10%	NaHCO_3 10%	H_2SO_4 concentrado	Grupo de solubilidade
Problema							

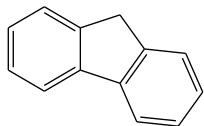
--	--	--	--	--	--	--	--

C PREDIÇÃO DE SOLUBILIDADE (20 PONTOS)

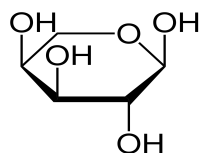
Observe as estruturas de cada um dos compostos da figura No. 2 e escreva para cada uma delas o grupo de solubilidade ao qual pertence.

Figura No. 2: Estruturas de compostos orgânicos para classificar por grupo de solubilidade

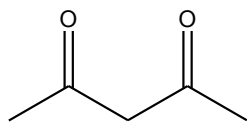
1



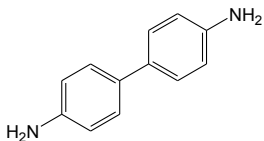
2



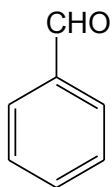
3



4



5



EXAME EXPERIMENTAL SEGUNDO PROBLEMA

DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE CRIOSCÓPICA DO CICLOEXANO E DA MASSA MOLAR DE UM COMPOSTO POR CRIOSCOPIA

Existem algumas propriedades das soluções que dependem da concentração de partículas dissolvidas ao invés da natureza química destas substâncias. Elas são chamadas de propriedades coligativas. São elas: o abaixamento da pressão de vapor, pressão osmótica, o aumento da temperatura de ebulição e a diminuição do ponto de congelamento.

Nesta prática, a temperatura de congelamento de duas soluções será medida: **S1** e **S2**, utilizando cicloexano como solvente: **S1**, uma solução com soluto conhecido, naftaleno ($C_{10}H_8$, massa molar $128,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e **S2**, uma solução de um soluto problema desconhecido. Quando a um solvente, é adicionada uma quantidade conhecida de um soluto não-volátil, a temperatura de congelamento da solução é inferior à do solvente puro. Nota-se que o abaixamento do ponto de congelamento, ΔT_c em soluções diluídas é proporcional à concentração molar (m) do soluto na solução (equação 1), e a constante de proporcionalidade chamada constante crioscópica, K_c , depende apenas das propriedades do solvente puro.

$$\Delta T_c = T_o - T = K_c m \quad (\text{equação 1})$$

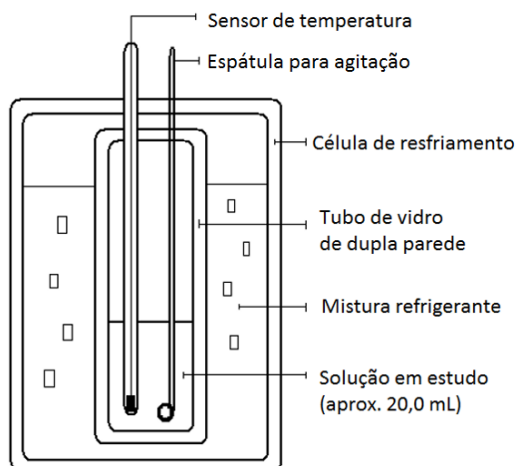
Na qual: T_o corresponde à temperatura de congelamento T_c (K) de solvente puro ($T_o = 279,69 \text{ K}$ para o cicloexano); T corresponde à temperatura de congelamento da solução com molalidade m . A massa molar do solvente puro, cicloexano, é $84,084 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta equação pode ser usada para calcular o abaixamento crioscópico, ΔT_c , de uma solução de determinada molalidade, quando se conhece K_c ou para descobrir a molalidade de uma solução cujo abaixamento do ponto de congelamento é medido.

É importante notar que apenas as soluções de comportamento ideal obedecem a essa expressão. Uma solução pode ser considerada como ideal quando não há uma mudança significativa na intensidade das interações intermoleculares que ocorrem na solução versus aquelas que existem nas substâncias isoladas. As expressões também funcionam para soluções que não são exatamente ideais, mas são muito diluídas.

PROCEDIMENTO

Para a determinação das temperaturas de congelamento das soluções de soluto conhecido e de soluto problema, será utilizado o sistema mostrado na Figura 1.

Figura 1. Esquema de montagem para determinar a temperatura de congelamento das soluções em estudo



NOTA 1: Se você tiver dúvidas sobre a leitura da temperatura pode consultar o supervisor do laboratório.

A temperatura do sensor é lida em um multímetro digital, de corrente contínua, na escala de milivolts (mV). A equivalência entre o potencial em mV e a temperatura em graus Celsius é: cada 10 mV corresponde a 1°C.

Exemplo: Uma leitura de 108,5 mV corresponde a uma temperatura de 10,85°C.

Em sua bancada, você vai encontrar duas soluções de concentração conhecida: uma denominada "**S1: solução de naftaleno**" e outra como "**S2: solução de soluto problema**", ambas as soluções serão necessárias para desenvolver as partes experimentais 1 e 2, descritas a seguir.

PARTE 1: DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA CONSTANTE CRIOSCÓPICA DO CICLOEXANO, K_c .

Para a determinação experimental da constante crioscópica, K_c , do cicloexano, transfira para o tubo de vidro de parede dupla, o volume total da solução (20,0 mL) "**S1: solução de naftaleno**", suficiente para que o sensor de temperatura esteja imerso neste volume. Subsequentemente, introduza o tubo de vidro de parede dupla (provido com o sensor de temperatura e a espátula para agitação) na célula de resfriamento. Tampe o sistema e agite continuamente.

Assim que a temperatura do sistema atingir um valor de 8,00°C (\approx 80,0 mV), comece a anotar as leituras de temperatura (°C) a cada 30 segundos até chegar a um valor mínimo próximo de 3,50°C (35,0 mV) ou até um valor que se estabiliza durante 3 a 4 minutos. A agitação deve ser mantida constante e uniforme para evitar a sobrefusão (superresfriamento). Registre os dados de temperatura (°C) em função do tempo (s) para a determinação experimental de K_c , na **Tabela 1** abaixo.

Depois de ter concluído esta parte, você deve remover o tubo de vidro da célula de resfriamento e cuidadosamente despejar o seu conteúdo para o recipiente rotulado como "resíduos orgânicos".

Tabela 1. DADOS DE TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$) EM FUNÇÃO DO TEMPO (S) PARA DETERMINAR A CONSTANTE CRIOSCÓPICA DO CICLOEXANO.

S₁: SOLUÇÃO DE NAFTALENO.

Tempo (s)	0	30										
T ($^{\circ}\text{C}$)	8,00											
Tempo (s)												
T ($^{\circ}\text{C}$)												
Tempo (s)												
T ($^{\circ}\text{C}$)												
Tempo (s)												
T ($^{\circ}\text{C}$)												
Tempo (s)												
T ($^{\circ}\text{C}$)												
Tempo (s)												
T ($^{\circ}\text{C}$)												

PARTE 2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA MASSA MOLECULAR DO COMPOSTO DESCONHECIDO

Para a determinação experimental da massa molar do composto desconhecido, você deve usar a solução "**S2: solução de soluto problema**", para o qual você deve repetir o mesmo procedimento realizado na parte anterior.

NOTA 2. Antes de iniciar esta parte, você deve lavar duas vezes tanto o sensor como o tubo de vidro usado na **Parte 1**. Para isso, você pode usar acetona ($\approx 2,0$ mL por lavagem) e então deve permitir que o solvente evapore (ou então você pode secar o tubo de vidro completamente com as toalhas adsorventes previstas para esta finalidade). Utilize uma nova espátula para agitação.

As leituras dos dados de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em função do tempo (s) para a determinação experimental da massa molar do composto desconhecido devem ser registradas na **Tabela 2**.

Tabela 2. DADOS DE TEMPERATURA (°C) EM FUNÇÃO DO TEMPO (S) PARA DETERMINAR A MASSA MOLAR DE UM COMPOSTO DESCONHECIDO

S2: SOLUÇÃO DE SOLUTO PROBLEMA

Tempo (s)	0	30										
T (°C)	8,00											
Tempo (s)												
T (°C)												
Tempo (s)												
T (°C)												
Tempo (s)												
T (°C)												
Tempo (s)												
T (°C)												
Tempo (s)												
T (°C)												

NOTA 3. Não esqueça de que depois de ter concluído a parte experimental, ter respondido e entregue a avaliação da mesma, você deve devolver para o supervisor do laboratório, todos os equipamentos de laboratório fornecidos no início.

PONTUAÇÃO

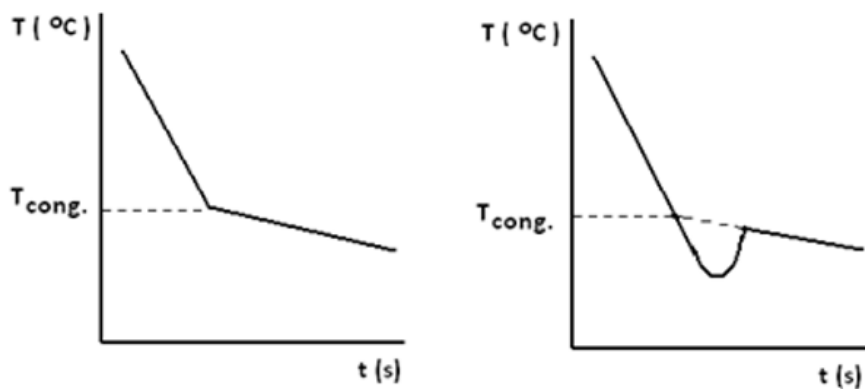
ITEM	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Total
Valor	20	20	5	20	25	10	100
Pontuação							

PERGUNTAS

(Expresse o resultado final de todas as suas respostas com duas casas decimais).

1.1). Com os dados obtidos na Parte 1, trace no papel milimetrado, um gráfico de temperatura em graus Celsius (°C) em função do tempo em segundos (s): **Gráfico 1.** A partir deste gráfico calcule a temperatura de congelamento da solução **S1: solução de naftaleno:** ($T_{1\text{ cong.}}$, °C). Não esqueça de colocar no gráfico o seu nome completo e o seu código de estudante.

NOTA 4. Para encontrar esta temperatura é necessário efetuar uma extrapolação do gráfico anterior, para a qual se deve levar em conta se a solução apresentou ou não sobrefusão. Aqui estão alguns exemplos de comportamentos típicos e a forma mais adequada de extrapolar para determinar a temperatura de congelamento da solução, a **Figura 2.**



Curva de resfriamento com um comportamento normal

Curva de resfriamento quando se apresenta sobrefusão

Figura 2. Comportamento típico da variação da temperatura em função do tempo.

Valor total do item (20/100): Gráfico: 15 pontos $T_{1\text{ cong.}}$ 5 pontos	Pontuação /20	
	$T_{1\text{ cong.}} = \underline{\hspace{2cm}}$ °C. $T_{1\text{ cong.}} = \underline{\hspace{2cm}}$ K.	

Temperatura em Kelvin (K) = 273,15 + valor de temperatura em graus Celsius °C

1.2). Com os dados obtidos na Parte 2, trace, no papel milimetrado, um gráfico de temperatura em graus Celsius (°C) em função do tempo em segundos (s): **Figura 2.** A partir deste gráfico calcule a temperatura de congelamento da solução **S2: solução de soluto problema:** ($T_{2\text{ cong.}}$, °C). Não esqueça de colocar no gráfico o seu nome completo e o seu código de estudante.
LER A NOTA 4.

Valor total do item (20/100): Gráfico: 15 pontos $T_{2\text{ cong.}}$ 5 pontos	Pontuação /20	
	$T_{2\text{ cong.}} = \underline{\hspace{2cm}}$ °C. $T_{2\text{ cong.}} = \underline{\hspace{2cm}}$ K.	

Expresse o resultado da temperatura de congelamento em Kelvin (K) com cinco (5) algarismos significativos.

1.3.). Com seus dados de $T_{\text{cong.}}$ ($T_{1\text{ cong.}}$ e $T_{2\text{ cong.}}$, **K**) e o valor de T_o , temperatura de congelamento do cicloexano, 279,69 K, calcule o valor de ΔT_c para a Parte 1 ($\Delta T_{c,1}$) e ΔT_c para parte 2 ($\Delta T_{c,2}$).

Valor do item (5/100)

1.4.). A partir dos dados $(\Delta T_c, 1)$ (K) e a concentração da solução **S1: solução de naftaleno**, expressa em *molalidade* (m), calcule o valor da constante crioscópica, K_c , para o cicloexano .

Valor do item (20/100)

1.5.). A partir dos dados de $(\Delta T_c, 2)$ (K), da K_c do cicloexano determinada experimentalmente, e a molalidade da solução de **S2: solução de soluto problema**, calcule a massa molar do composto desconhecido dissolvido em cicloexano.

Valor do item (25/100)

1.6.). Qual será a temperatura de congelamento de uma solução de benzofenona ($C_{13}H_{10}O$, massa molar $182,07 \text{ g mol}^{-1}$) em cicloexano com uma densidade de $0,78954 \text{ g/cm}^3$ e uma percentagem de 1,2542% m/v.

Valor do item (10/100)