**Programa Nacional Olimpíadas de Química**

**Olimpíada Brasileira de Química 2017 Fase IV**

**RESPOSTAS ESPERADAS**

**Questão 1 (Situação experimental 1)** - Sabendo que as amostras testadas são constituídas por chumbo ou cádmio. Identifique o metal das barras A e B, determine as densidades e os raios atômicos para as amostras testadas.

Dados:

Estruturas cristalinas: Cádmio: HC = hexagonal compacta; chumbo = cúbica de face centrada. Massas molares (g/mol): Cd= 112,40 e Pb= 207,20

*Cálculo da densidade*

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Metal | Massa (g) | variação de volume (mL ou cm3) | Densidade (g/mL) |
| A | 138,8060 | 12 | 11,5671 |
| B | 58,1990 | 7 | 8,3141 |

Avançando nos períodos da tabela periódica, há um incremento na densidade do elemento. As duas estruturas cristalinas são de alto valor de empacotamento atômico, dessa forma, como o chumbo é do sexto período, e o cádmio do quinto período, podemos concluir que a **barra A é constituída por chumbo**, de maior densidade, e a **barra B é constituída por cádmio**, de menor densidade.

*Cálculo do raio atômico*

Partindo do valor de densidade é possível aplicar análise dimensional e encontrar o valor do volume de uma célula unitária.

Para o caso do chumbo (cúbico de face centrada - CFC)

$\frac{cm^{3}}{11,5671 g}x\frac{207,20 g}{mol de Pb}x\frac{mol de Pb }{6,023.10^{23}átomos de Pb}x\frac{4 átomos de Pb}{c. unitária}=\frac{1,189 . 10^{-28} m^{3}}{célula unitária}$

Sabendo que o parâmetro de rede (a) da célula pode ser definido em termos de raio das esferas, tem-se que:

$$V\_{CFC}=a^{3}=\left(r\sqrt{8}\right)^{3}$$

$\sqrt[3]{V\_{CFC}}=a=r\sqrt{8}$ $\sqrt[3]{1,189 .10^{-28}m^{3}}=r .2,83$

$$r=\frac{\sqrt[3]{1,189 .10^{-28} m^{3}}}{2,83}=1,737 .10^{-10}m ou 173,7 .10^{-12}m$$

$$Raio atômico do Chumbo determinado experimentalmente: 1,737 Å ou 173,7 pm$$

Para o caso do cádmio (hexagonal compacta - HC)

$\frac{cm^{3}}{8,3141 g}x\frac{112,4 g}{mol de Cd}x\frac{mol de Cd}{6,023.10^{23}átomos de Pb}x\frac{6 átomos de Pb}{célula unitária}=\frac{1,346 . 10^{-28} m^{3}}{célula unitária}$

Definindo o volume da célula em termos de raio das esferas tem-se que:

$$V\_{célula HC}=24r^{3}\sqrt{2}$$

$$\sqrt[3]{1,346 .10^{-28}m^{3}}=r .33,94$$

$$r=\frac{\sqrt[3]{1,346 .10^{-28} m^{3}}}{33,94}=1,514 .10^{-10}m ou 151,4 .10^{-12}m$$

$$Raio atômico do Cádmio determinado experimentalmente: 1,514 Å ou 151,4 pm$$

**Questão 2 (Situação experimental 2)** - Responda ao que se pede:

A) Equacione reação química do processo apresentado, comentando sobre a natureza termoquímica do processo e apresentando a estrutura química do produto obtido.

B) Por que foi adicionada água quente à mistura reacional?

Parte a:

Foi apresentada uma reação entre a anilina, que inicialmente estava a 30°C, e o anidrido acético. Ao final do processo, a temperatura do sistema era 74°C. Isso evidencia que o processo é **EXOTÉRMICO**. Os produtos dessa reação são acetinilida e ácido acético, conforme equacionado abaixo:



Parte b:

A água quente tem duas funções: a primeira é hidrolisar o excesso de anidrido acético de forma a obter apenas a acetinilida e o ácido acético como produtos de reação. Outra função está relacionada a promover a cristalização por separação das fases. A acetinilida solubiliza-se em água quente, não permitindo o acumulo de ácido acético na estrutura dos cristais e, com o arrefecimento, obtém-se os cristais de acetinilida e uma fase aquosa contendo o ácido acético produzido. As duas fases foram separadas por filtração.

**Questão 3 (Situação experimental 3)** - No experimento foram utilizados anilina e ciclohexeno, ambos em CCl4. Equacione as reações apresentadas, identificando cada um dos compostos (A e B) e explicando sua conclusão.

Na primeira parte do vídeo, são preparadas as soluções dos reagentes em tetracloreto de carbono. A solução de bromo é colorida. Observa-se que a adição da solução de bromo ao tubo A produz um precipitado, enquanto a adição de bromo a tubo B apenas consome o Br2, mantendo a solução incolor. Os dois compostos reagem com o Br2, produzindo 4-bromoanilina e o 1,2-dibromociclohexano, conforme equacionado abaixo:



 As reações de adição foram conduzidas em solvente apolar (CCl4). A 4-bromoanilina possui grupo cromóforo e é muito polar, o que explica a cor e o precipitado formados no tubo A. Por outro lado, o 1,2-dibromociclohexano pouco polar, sendo solúvel em CCl4. Então, **o composto A é 4-bromoanilina e o composto B é 1,2-dibromociclohexano**.

**Questão 4 (Situação experimental 4)** - No experimento, foram utilizadas as substâncias utilizadas ao lado. Identifique-as, justificando sua resposta.

pka - azul de bromotimol: 7,1; verde bromocresol: 4,7

Os indicadores são ácidos ou bases orgânicas que sofrem modificações estruturais em função do *pH* ao qual são expostos. As cores observadas estão associadas às concentrações das espécies nas formas ácida [HInd] e básica[In-], conforme o equilíbrio apresentado abaixo:

$$HIn + H\_{2}O ⇌ In^{-} + H\_{3}O^{+}$$

$$K\_{ind}=\frac{\left[H\_{3}O^{+}\right][In^{-}]}{[HIn]} ou \frac{[In^{-}]}{[HIn]}=\frac{K\_{ind}}{[H\_{3}O^{+}]} ou \frac{pK\_{a}}{pH}=-log\left(\frac{\left[In^{-}\right]}{\left[HIn\right]}\right)$$

Da última expressão, temos que a cor observada numa solução dependerá da razão entre o *pKa* e o *pH*, que dá a razão entre [In-] e [HIn]. Portanto, quanto mais ácida a solução, maior [HIn], prevalecendo sua cor. De modo complementar, para soluções de caráter alcalino, o indicador estará na forma alcalina, [In-]. No caso apresentado, se o *pH* for maior que o *pKa* do indicador, as soluções ficarão azuis; se o pH for menor que o pKa, as soluções ficarão amarelas.

As substâncias testadas foram o fenol, que têm caráter ácido, e a ureia, que tem caráter alcalino. Então, a solução com ureia deve apresentar ficar azul nos dois indicadores, enquanto a solução com fenol deve ficar amarelada quando o indicador for o azul de bromotimol. Portanto, a **substância A é o fenol e a substância B é a ureia**.

Dos indicadores utilizados temos os pontos de viragem e cores percebidas

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Indicador | Viragem | pKa | Cor ácida → cor alcalina |
| Azul de bromotimol (AB) | 6.2 a 7.6 | 7.1 | amarelo → azul |
| Verde bromocresol (VB) | 3.8 a 5.4 | 4.7 | amarelo → azul |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Substância | Substância A | Substância B |
| Indicador | AB | VB | AB | VB |
| Cor observada | amarelo | azul | azul | azul |
| Molécula  |  |  |

**Questão 5 (Situação experimental 5)** - Identifique a ferramenta analítica utilizada e comente sobre a pureza enantiomérica da amostra.

O equipamento apresentado é um cromatógrafo. Cromatografia é um processo de separação de misturas por interação intermolecular dos seus componentes entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel. Os componentes são detectados ao final da corrida cromatográfica e representados por picos em um cromatograma. A área de cada pico é proporcional à concentração da espécie na mistura.

No caso apresentado, foi analisada uma mistura de enantiômeros. Para separar enantiômeros, numa corrida cromatográfica, é preciso usar uma fase estacionária que seja quiral, pois os enantiômeros vão interagir de forma diferente com a fase estacionária e, portanto, são separados. Como o cromatograma apresentado tem seis sinais, sendo dois sinais com áreas de integração diferentes e mais intensos, podemos inferir que a concentração dos enantiômeros é diferente e, portanto, não temos uma mistura racêmica, tendo excesso de um dos enantiômeros.

**Questão 6 (Situação experimental 6)** - Identifique o equipamento apresentado, comentando sobre a sua utilização e a função da bomba de vácuo.

O equipamento apresentado é um rotaevaporador, ou destilador automático. É um equipamento utilizado para separação de misturas – extração de compostos voláteis, via processos de evaporação e condensação. Dessa forma o equipamento também pode ser utilizado para aumentar a concentração dos componentes de uma solução, recuperação de solventes e destilação de líquidos.

A bomba de vácuo tem função de diminuir a pressão do sistema, com isso a temperatura de ebulição dos compostos presentes na mesma diminui, como previsto pela lei de Raoult, onde a pressão parcial dos componentes de uma mistura é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e suas frações molares. Isso permite usar temperaturas mais brandas, preservando compostos que são termosensíveis.

**Questão 7 (Situação experimental 7)** - Utilize o diagrama de Latimer para equacionar as transformações apresentadas, em meio ácido, determinar a diferença de potencial e a energia livre de Gibbs de cada etapa e comentar sobre a espontaneidade de cada etapa.

$VO\_{2}^{+}→VO\_{}^{2+}→V^{3+}→V^{2+}$ Diagrama de Latimer

Os potenciais de redução de todas as espécies de vanádio são maiores que o potencial de redução do Zn (-0.76 V), dessa forma espera-se que todas as etapas sejam termodinamicamente espontâneas. No caso apresentado temos NH4VO3, logo, o vanádio tem estado de oxidação +5, sendo reduzido, em meio ácido, para os estados +4, +3 e +2, que têm cores diferentes. Durante o experimento foram adicionadas quantidades crescentes de Zn afim de favorecer aos estados de oxidação desejados.

Redução do V5+ a V4+:

|  |
| --- |
| $$2 VO\_{2}^{+}+4 H^{+}+2 e^{-}→2 VO\_{}^{2+}+2 H\_{2}O$$ |
| $$Zn \rightarrow Zn^{2+}+2 e^{-}$$ |
| $$2 VO\_{2}^{+}+Zn+4 H^{+}→2 VO\_{}^{2+}+Zn^{2+}+2 H\_{2}O$$ |

Considerando apenas a redução do V5+ a V4+ e oxidação do Zn a Zn2+:

$∆G^{o}=-nF∆=-1 x 96500 Fmol^{-1} x \left(1 V-(-0.76V)\right)=-$ 170 kJmol-1

Potencial da etapa: +1.76 V, energia livre: -170 kJmol-1, implicando numa reação termodinamicamente espontânea.

Redução do V4+ a V3+:

|  |
| --- |
| $$2 VO\_{}^{2+}+4 H^{+}+ 2 e^{-}→ 2 V\_{}^{3+}+2 H\_{2}O$$ |
| $$Zn \rightarrow Zn^{2+}+2 e^{-}$$ |
| $$2 VO\_{}^{2+}+Zn+4 H^{+}→2 V\_{}^{3+}+Zn^{2+}+2 H\_{2}O$$ |

Considerando apenas a redução do V4+ a V3+ e oxidação do Zn a Zn2+:

$$∆G^{o}=-nF∆=-1 x 96500 Fmol^{-1} x \left(0.34V-\left(-0.76V\right)\right)=-106 kJmol^{-1}$$

Potencial da etapa: +1.1 V, energia livre: -106 kJmol-1, implicando numa reação termodinamicamente espontânea.

Redução do V3+ a V2+:

|  |
| --- |
| $$2 V^{3+}+ 2 e ^{-}→2 V^{2+}$$ |
| $$Zn \rightarrow Zn^{2+}+ 2 e ^{-}$$ |
| $$2 V^{3+}+ Zn + 2 e ^{-} →2 V^{2+}+Zn^{2+}$$ |

Considerando apenas a redução do V3+ a V2+ e oxidação do Zn a Zn2+:

$$∆G^{o}=-nF∆=1 x 96500 Fmol^{-1} x \left(-0.26 V-\left(-0.76V\right)\right)=-48 kJmol^{-1}$$

Potencial da etapa: +0.5 V, energia livre: -170 kJmol-1, implicando numa reação termodinamicamente espontânea.