

X Olimpíada Ibero-americana de Química

Lima - Peru 2005

PROBLEMA 1. Qualidade da água

(12 pontos)

A dureza da água, natural ou tratada, decorre da existência de determinados cátions dissolvidos que interferem na formação de espuma pelos sabões. As águas duras favorecem, também, o aparecimento de incrustações nos recipientes que se usam para cozinhar os alimentos ou nos sistemas industriais de refrigeração com sua conseqüente deterioração.

A dureza total se refere ao conteúdo de Ca^{2+} e Mg^{2+} . Existem diversas formas de expressar a dureza: mg/L CaCO_3 , grau francês e grau alemão. As equivalências são:

$$1 \text{ grau francês} = 10 \text{ mg/L de } \text{CaCO}_3$$

$$1 \text{ grau alemão} = 10 \text{ mg/L de CaO}$$

Em função de sua dureza, as águas podem ser classificadas em:

- Águas brandas, com dureza menor que 100 mg/L CaCO_3
- Águas semiduras, com dureza compreendida entre 100 e 350 mg/L CaCO_3
- Águas duras, com dureza entre 350 e 500 mg/L CaCO_3
- Águas muito duras, com mais de 550 mg/L CaCO_3

Uma amostra de água natural proveniente do rio Jequetepeque foi analisada em termos de sua dureza para determinar sua aplicabilidade como refrigerante em um processo industrial que será desenvolvido próximo do Porto de Pacasmayo, na região da Liberdade. Espera-se que as águas alcancem, pelo menos, a classificação de brandas ou semiduras para serem utilizadas. Toma-se uma amostra, em triplicata, e se analisa por complexometria, utilizando uma solução aquosa do sal dissódico de EDTA ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) como titulante.

Para cada determinação da dureza total coloca-se uma alíquota de 25,0 mL de água em um erlenmeyer e se adiciona 2 mL de uma solução tampão de pH 10. Estabiliza-se com 1 mL do complexo-Mg e se adiciona 4 ou 5 gotas de negro de eriocromo T (NET) e um pouco de água destilada. Titula-se com uma solução complexante de concentração 0,0103 mol/L até a viragem do indicador, de rosado para azul. Nas titulações foram gastos 5,75 mL, 5,65 mL e 5,60 mL e o branco consumiu 0,05 mL.

Responda às seguintes perguntas:

- a) Calcule a dureza total desta amostra de água.

Resp.: 227,478 mg/L CaCO_3

- b) Expresse o resultado em suas equivalências de dureza.

Resp.: 22,75 graus franceses

12,75 graus alemães

- c) Como você classificaria esta amostra de água?

- Branda
 Semidura
 Dura
 Muito dura

- d) Ela pode ser utilizada em processos de refrigeração?

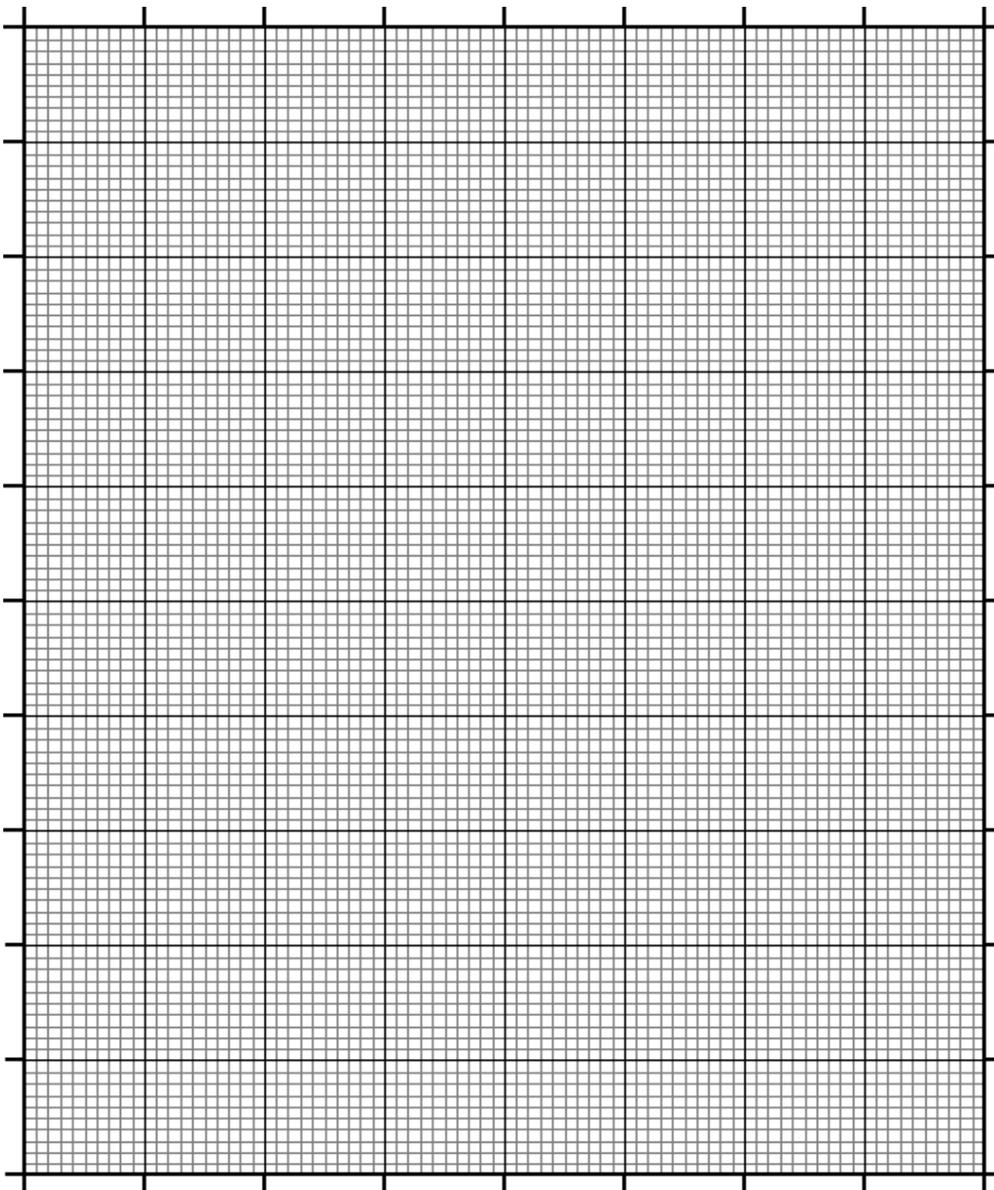
- Sim
 Não

PROBLEMA 2. Volumetria ácida – base**(26 pontos)**

Ao titular uma solução aquosa que continha 0,5020g de um ácido monoprótico HA com NaOH 0,1144 mol/L, a 25 °C, anotou-se o pH da mistura resultante em função do agente titulante (ver seguinte tabela).

V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH	V_{NaOH} (mL)	pH
0,00	3,93	12,0	5,15	22,0	7,98
2,0	4,22	14,0	5,31	22,6	10,49
3,0	4,35	16,0	5,50	23,0	10,79
5,0	4,56	19,0	5,90	23,5	10,999
7,1	4,79	20,2	6,13	24,5	11,22
9,0	4,93	21,0	6,43	27,0	11,52
10,0	5,00	21,6	6,79	30,0	11,72
11,0	5,07				

a) Represente com uma cruz (+) ou (x) todos os pontos correspondentes à curva desta titulação em um gráfico e indique o ponto de equivalência com um círculo. Indique também os valores de pH e volume de NaOH para o ponto de equivalência.



Registre aqui os valores do ponto de equivalência

Volume de NaOH = 22,3, aceitavel 21,1 a 22,4 mL

pH = 9,0 aceitavel 7 a 10.

- b) Com cálculos apropriados, determine qual das seguintes espécies poderia ser o ácido HA:
- ácido p-clorobenzóico, $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$
 - x** ácido p-fenilbenzóico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$
 - ácido perclórico, HClO_4
 - ácido 3,5-diclorobenzóico, $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$

- c) Determine o valor da constante de ionização (dissociação) do ácido HA.

Resp: Constante de ionização ácida de HA é : $K_a = 8,3 \times 10^{-6}$

- d) Qual dos seguintes indicadores será o mais apropriado para a titulação de HA com NaOH?

Indicador	Cor		Faixa de viragem do pH
	Forma ácida	Forma básica	
Alaranjado de metila	vermelho	amarelo	3,2 – 4,4
Vermelho de metila	amarelo	vermelho	4,8 – 6,0
Azul de bromotimol	amarelo	azul	6,0 – 7,6
x Azul de timol	amarelo	azul	8,0 – 9,6

- e) Usando arames de platina e com uma ponte salina adequada, monta-se uma cela galvânica aonde se conectam as duas seguintes soluções, cada uma em seu respectivo compartimento:

Solução 1: dissolve-se 1 g do sal potássico de HA em 1L de água a 25°C.

Solução 2: dissolve-se 0,0784 g de NaOH em 1L de água a 25°C.

- i) Calcule o pH de cada solução.

Resp.: Solução 1 pH = 8,35 Solução 2 pH = 11,29

- ii) Determine qual é, inicialmente, o potencial desta cela galvânica, expresso em milivolts (mV).

Resp.: Potencial da cela galvânica = 174 mV. Redução ocorre na solução 1.

PROBLEMA 3. Produção de ácido nítrico e alguns derivados (33 pontos)

Amoníaco é um gás incolor de odor característico, muito solúvel em água e produz soluções básicas.

- A reação do amoníaco com o oxigênio do ar, catalisada por platina (>900°C) produz um gás **A** incolor, paramagnético e pouco solúvel em água.
- A oxidação de **A** em presença de ar produz um gás **B** marrom-rosado e paramagnético.
- B** dimeriza à temperatura ambiente através de uma ligação simples **N-N** dando outro gás **C**. Em contraste com **B**, este gás é incolor e diamagnético.
- B** é absorvido em água dando **A** e **D**. o produto **D** é um líquido incolor, fortemente oxidante, que, por ação da luz, adquire uma cor amarelada.
- A cor se deve à decomposição parcial de **D** em: **B**, água e oxigênio.
- Por reação de **D** com amoníaco em solução aquosa e posterior cristalização se obtém **E**, usado como fertilizante (alto conteúdo de nitrogênio) e explosivo.
- E** explode por aquecimento ($T > 300^\circ\text{C}$) produzindo **F**, conhecido como o gás hilariante, que se utiliza como anestésico.
- F** pode decompor-se violentamente em nitrogênio e oxigênio.

Responda as seguintes perguntas na folha de respostas:

- Escreva, na tabela 1, as equações balanceadas para cada uma das reações químicas dos processos descritos, indicando o estado de agregação de cada substância participante.
- Indique, na tabela 1, as reações que são do tipo redox. Naquela(s) ácido-base, assinale qual critério é aplicável (Arrhenius ou Bronsted-Lowry).
- Complete as informações solicitadas na Tabela 2 .

TABELA 1

(a) Reação Química	(b) Tipo Reação
1 $NH_{3(g)} + 5/2 O_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)} + 3/2 H_2O_{(g)}$	Redox
2 $NO_{(g)} + 1/2 O_{2(g)} \rightarrow NO_{2(g)}$	Redox
3 $2 NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$	
4 $3 NO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HNO_{3(ac)} + NO_{(g)}$	Redox (com desproporcionalização)
5 $2 HNO_{3(ac)} \xrightarrow{h\nu} 2 NO_{2(ac)} + H_2O_{(l)} + 1/2 O_{2(g)}$	Redox (interna)
6 $NH_{3(ac)} + HNO_{3(ac)} \rightarrow NH_4NO_{3(ac)}$	Ácido-base (Bronsted-Löwry)
7 $NH_4NO_{3(s)} \xrightarrow{300^\circ C} N_2O_{(g)} + 2 H_2O_{(g)}$	Redox (com desproporcionalização)
8 $N_2O_{(g)} \rightarrow N_{2(g)} + 1/2 O_{2(g)}$	Redox (interna)

TABELA 2

Substância	Estrutura de Lewis	Geometria molecular	Hibridização do nitrogênio central
NH ₃		Piramidal	sp ³
C		Não preencher	sp ²
D		Trigonal	sp ²
F	$\begin{matrix} N^- = N^+ = O \\ \text{ou} \\ N = N^+ - O^- \end{matrix}$	Linear	sp

O Monel é uma liga de níquel (66,5%)-carbono(0,2%)-ferro(1,3%)-manganês(1%)-silício(0,2%)-cobre(31,5%). Ao ser atacada por uma solução diluída quente de ácido nítrico se dissolve liberando dois gases e deixando um resíduo sólido mínimo.

d) Indique a cor final da solução obtida.

- Incolor
- Rosado
- Verde-Azulado
- Amarelo-Alaranjado

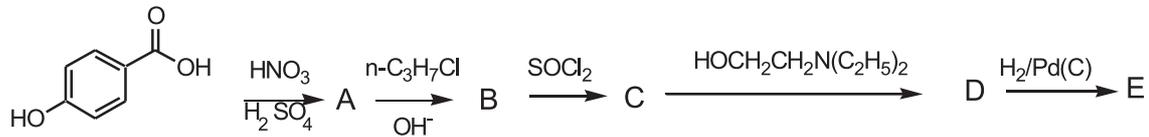
e) Quais substâncias constituem o resíduo sólido? Qual a sua cor?

	Elementos	Cor
<input type="checkbox"/>	Ni(s) e Cu(s)	Preto-acinzentado
<input type="checkbox"/>	Si(s) e C(s)	Preto-acinzentado
<input checked="" type="checkbox"/>	Fe(s) e Mn(s)	Marrom (café)
<input type="checkbox"/>	Fe(s) e Si(s)	Marron-acinzentado

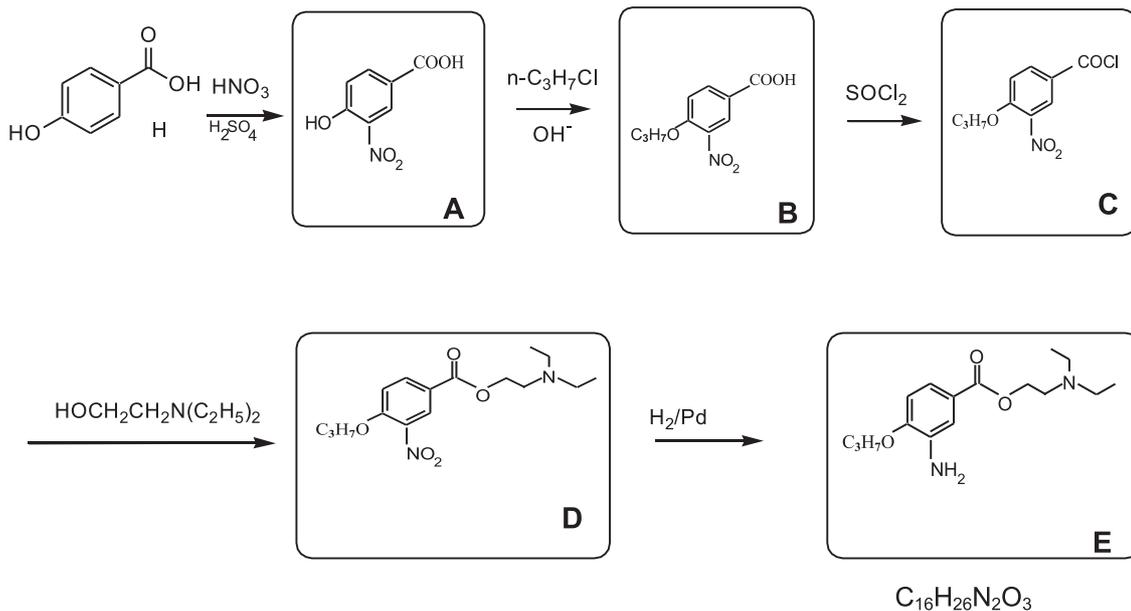
PROBLEMA 4. Síntese da propacaína**(14 pontos)**

A pesquisa e descoberta de novas substâncias farmacêuticas dependem em grande parte das possibilidades da síntese orgânica. Para se conseguir as propriedades desejadas, na maioria das vezes é necessária uma “engenharia molecular” fina.

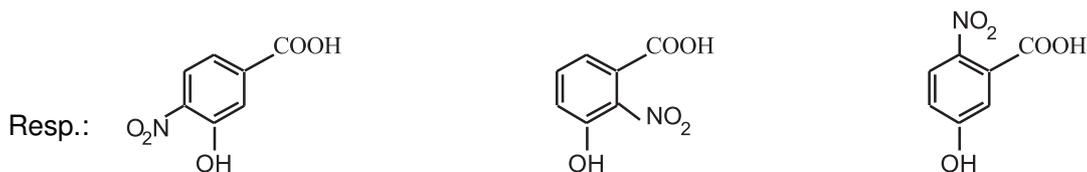
Vejam os o processo da síntese de um anestésico, a Propacaína (**E**, $C_{16}H_{26}N_2O_3$), que é utilizado na oftalmologia:



a) Escreva as fórmulas estruturais dos compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**.



b) Qual(is) seria(m) o(os) produto(s) da mononitração se, no lugar do composto inicial, usássemos o ácido m-hidroxibenzóico? Escreva sua(s) estrutura(s).



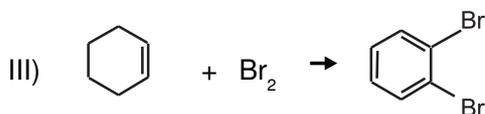
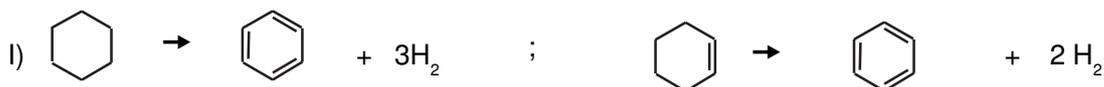
c) Se na segunda etapa, no lugar de $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ fosse usado $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, então:

- Formaria um composto similar a B (Neste caso, desenhe sua estrutura).
- A reação não aconteceria.
- Ocorreria a reação de substituição eletrofílica no anel benzênico.

PROBLEMA 5. Hidrocarbonetos cíclicos**(22 pontos)**

a) Escreva as equações químicas balanceadas para cada um dos processos descritos a seguir:

- Em condições adequadas, a desidrogenação (a) de ciclo-hexano e (b) do ciclo-hexeno produzem benzeno e liberam hidrogênio.
- O hidrogênio reduz o nitrobenzeno para anilina
- Uma mistura de ciclo-hexano e ciclo-hexeno decora uma solução de bromo em tetracloreto de carbono.



- b) Na desidrogenação de uma mistura de ciclo-hexano e ciclo-hexeno para benzeno foi liberada uma massa de hidrogênio suficiente para reduzir completamente 36,9 g de nitrobenzeno para anilina. Determine a composição percentual em massa da mistura original, considerando que a mesma quantidade desta mistura pode decorar 480 g de uma solução a 10 % de bromo em CCl₄.

Massa do ciclo-hexeno na mistura original = 24,6 g.

Mols de hidrogênio utilizados na redução de 36,9 g do nitrobenzeno = 0,9 mols

Massa do ciclo-hexano na mistura original = 8,4 g

*Composição percentual em massa da mistura original: = 74,5 % ciclo-hexeno
25,5 % ciclo-hexano*

PROBLEMA 6. Termoquímica de óxidos de nitrogênio

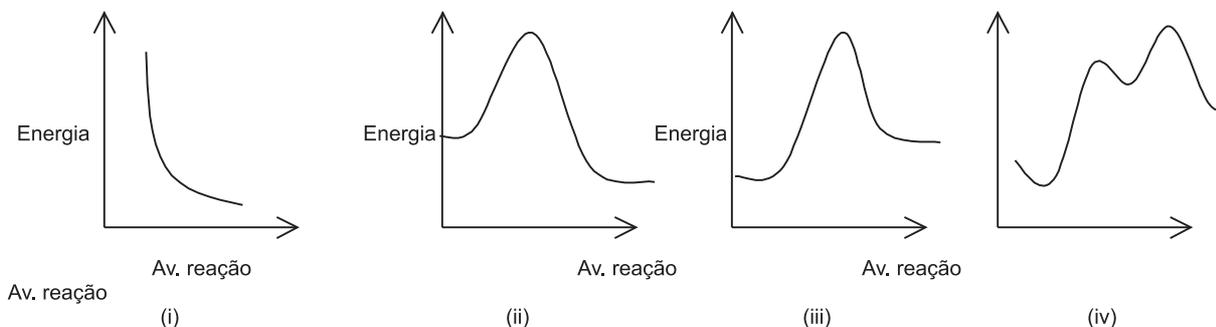
(25 pontos)

Em temperaturas moderadamente altas, o dióxido de nitrogênio (NO₂) encontra-se em equilíbrio com o tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄), porém, acima de 140 °C a mistura é, principalmente, NO₂.

A cinética estabelece que a reação de dissociação ocorre em uma única etapa e que a energia de ativação da reação inversa é 23 kJ/mol. Os cálculos termodinâmicos revelam que o processo de dissociação não é espontâneo a 25 °C, por isso, a porcentagem de dissociação é menor que 50%, em mols.

Com base na informação dada e utilizando os dados fornecidos no final do problema, responda às seguintes perguntas relacionadas à reação de dissociação:

- a) Assinale o gráfico correto Energia potencial x Caminho (avanço) da reação e determine o valor da energia de ativação.



Resp.: Gráfico III

Resp.: Energia de ativação = 80,24 kJ/mol

b) Comprove, com cálculos de entropia, a não espontaneidade do processo.

$$\text{Resp.: } \Delta S_{\text{sistema}} : + 0,1755 \quad \Delta S_{\text{ambiente}} : - 0,192 \quad \Delta S_{\text{universo}} : - 0,0165$$

c) Justifique, qualitativamente, o fato de que a 140°C o equilíbrio está muito deslocado para a direita:

i) Marque a resposta correta:

- a. Por que ao aumentar a temperatura toda reação caminha da esquerda para a direita
- b. Por que a reação está em fase gasosa
- c. Por que a reação é endotérmica
- d. Por que a reação é exotérmica

ii) quantitativamente, calculando as constantes de equilíbrio (K_p) a 25°C e 140°C, respectivamente. Suponha que o calor de reação é constante.

Resp.: A 25°C, o valor da constante de equilíbrio é: 0,176

A 140°C, o valor da constante de equilíbrio é: 109,49

d) Que porcentagem de N_2O_4 estará dissociado quando se coloca 0,03 mol desta substância em um recipiente de 1L, a 25°C?

Resp.: 21,67 % dissociação

Dados termodinâmicos de formação padrão, a 298K

Espécie	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	S° (kJ/mol K)
N_2O_4	9,16	97,70	0,3043
NO_2	33,2	51,00	0,2399

PROBLEMA 7. Problemas na cozinha

(11 pontos)

No Peru, as domésticas que vivem nas grandes altitudes (Serra) demoram mais tempo para cozinhar seus alimentos quando comparadas com aquelas que vivem na costa (a poucos metros acima do nível do mar).

a) Em qual temperatura ferverá a água na cidade de Cusco onde a pressão atmosférica é 509 mmHg, sabendo que o calor necessário para vaporizar a água é aproximadamente 41,35 kJ/mol? Assuma que a entalpia de vaporização é constante.

Resp.: 89,11 °C

Uma doméstica da dita cidade começou a cozinhar as batatas Huamantanga e, como já era tarde, adicionou 100 g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) em 300mL de água de maneira que as batatas cozinhassem em menor tempo.

b) A que temperatura ferveu a solução na qual foram cozinhadas as batatas?

Resp.: 90,85 °C

Em Cusco, o combustível mais comum é um carvão que tem 29770 kJ/kg de calor de combustão e se utiliza tanto para cozinhar como para aquecer a água para o asseio diário.

c) Que massa de carvão deve ser queimada para elevar, em 10°C, a temperatura de 50 L de água?

Resp.: Massa = 70,27 g

DADOS: Constante ebulioscópica da água = 0,51 °C (mol/kg)⁻¹

Calor específico da água = 4,184 J/g °C ,

Densidade da água = 1000 kg/m³