

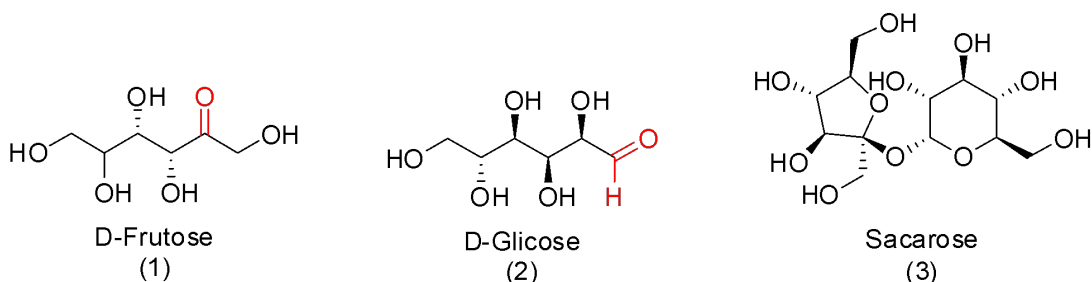
Programa Nacional Olimpíadas de Química
Gabarito de Correção – OBQ – 2016 Fase IV

Referente ao exame da Fase IV da Olimpíada Brasileira de Química, realizado em 28 de janeiro de 2017

Questão 1(Experimento 1) - Sabendo que as amostras analisadas eram soluções aquosas de frutose, glicose e sacarose, explique os resultados obtidos.

Dado: O reagente de Tollens consiste numa solução amoniacal de nitrato de prata, obtida a partir de uma reação entre as soluções de nitrato de prata e hidróxido de sódio, com a formação do íon complexo diaminoprata $[Ag(NH_3)_2]^+$.

O reativo de Tollens possui alto potencial de redução e reage apenas com os aldeídos e com α -hidroxi-cetonas, não reagindo com cetonas como função única. Nessa reação, os aldeídos reduzem o cátion da prata Ag^+ a Ag^0 , que compõe o reativo. Isso ocasiona a formação de prata metálica que é depositada nas paredes do tubo de ensaio.



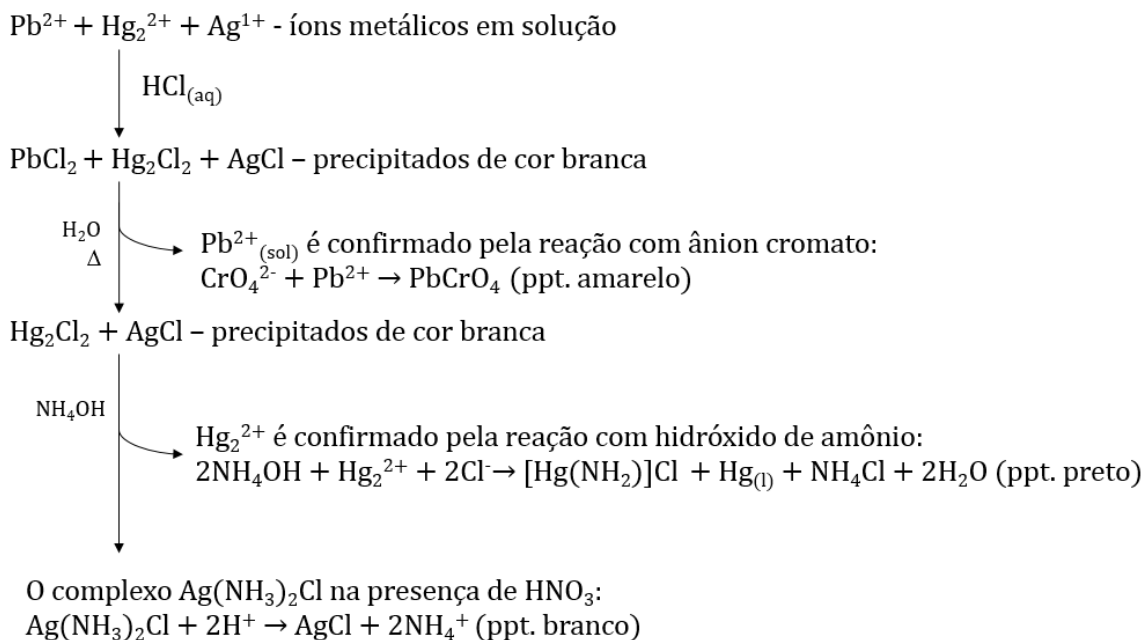
Dos carboidratos investigados apenas a amostra A, que é a glicose, possibilitou a redução dos íons de prata. Não houve adição de uma base adicional para proporcionar a rápida isomerização da cetose numa aldose, que no caso da frutose acusaria positivo no teste com o reativo de Tollens, entretanto a solução amoniacal do complexo de íon proporcionou a tautomeria em parte das moléculas de frutose, dessa forma, chega-se a redução dos íons de prata, observada na coloração levemente castanha (que caracteriza a formação de nanopartículas de prata). Dessa forma:

Amostra A – glicose

Amostra B – frutose

Amostra C - sacarose

Questão 2 (Experimento 2) - Faça um esquema das reações químicas para cada tipo de cátion, escrevendo as suas respectivas equações, de acordo com a sequência mostrada no experimento.



As reações observadas fazem parte da marcha analítica para separação dos íons do grupo da prata, que são categorizados por possuírem baixa solubilidade quando combinados com o ânion cloreto. A etapa de adição de água quente tem por objetivo tornar o cloreto de chumbo solúvel, permitindo a separação do íon e caracterizá-lo por meio da reação com o íon cromato. Com a adição de hidróxido de amônio permite-se a formação do complexo $Ag(NH_3)Cl$ que é solúvel e a precipitação do complexo de mercúrio (I) e mercúrio metálico, $Hg(NH_2)_2Cl + Hg_{(l)}$, a última etapa foi a desproporção do complexo de prata por meio do ácido nítrico que permite a formação do cloreto de prata.

Questão 3 (Experimento 3) - Explique a diferença entre os dois fenômenos luminescentes observados.

São observados dois fenômenos que resultam na geração de luz, detalhadamente:

(A) Queima da limalha de ferro. Ao promover a circulação de corrente elétrica, ocorre aquecimento dos fios da limalha e como o experimento é realizado em atmosfera oxidante ocorre a oxidação do Fe a estados Fe^{2+} e Fe^{3+} , com a formação dos óxidos estequiométricos, seguido da liberação de energia, visto que é um processo exotérmico. E um dos processos de perda de energia é o radiativo, observado pelas faíscas, o processo observado no experimento é denominado incandescência.

(B) O fenômeno que ocorre com o fluido extraído do marcador de texto. Ao incidir radiação ultravioleta na amostra elétrons de níveis mais baixos ocupados são conduzidos a níveis de maior energia não ocupados, entretanto essa transição não é permanente e o retorno ao estado fundamental é acompanhado da liberação de energia por meio de processos radiativos: luz, o fenômeno é denominado como luminescência.

Questão 4 (Experimento 4) - Faça uma estimativa da massa do sólido que precipitou.

A reação para formação do iodeto de chumbo é acompanhada do indício experimental, que é a formação do precipitado amarelo.

A equação que mostra o processo:



Por estequiometria 2 mol de KI reagem com 1 mol de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para formar 1 mol de PbI_2 .

Como estratégia de resolução do problema, pode-se determinar a quantidade de matéria (número de mol) de cada espécie presente em solução, a fim de prever algum excedente:

Solução	Concentração	Volum	Número	de	Total	de
	o	e	mol		espécies	
KI	(0.1 molL ⁻¹)	10 mL	1 mmol		3.25 mmol	
KI	(0.5 molL ⁻¹)	4.5 mL	2.25 mmol			
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	(0.1 molL ⁻¹)	15 mL	1.5 mmol		1.5 mmol	

Com base na tabela apresentada existe um excesso de 0.25 mmol de KI. Dessa forma, tomaremos que todos os íons Pb^{2+} foram capturados e ligados a ânions I^- , tendo formado 1,5 mmol de PbI_2 . A massa molecular do PbI_2 é 461 g mol⁻¹.

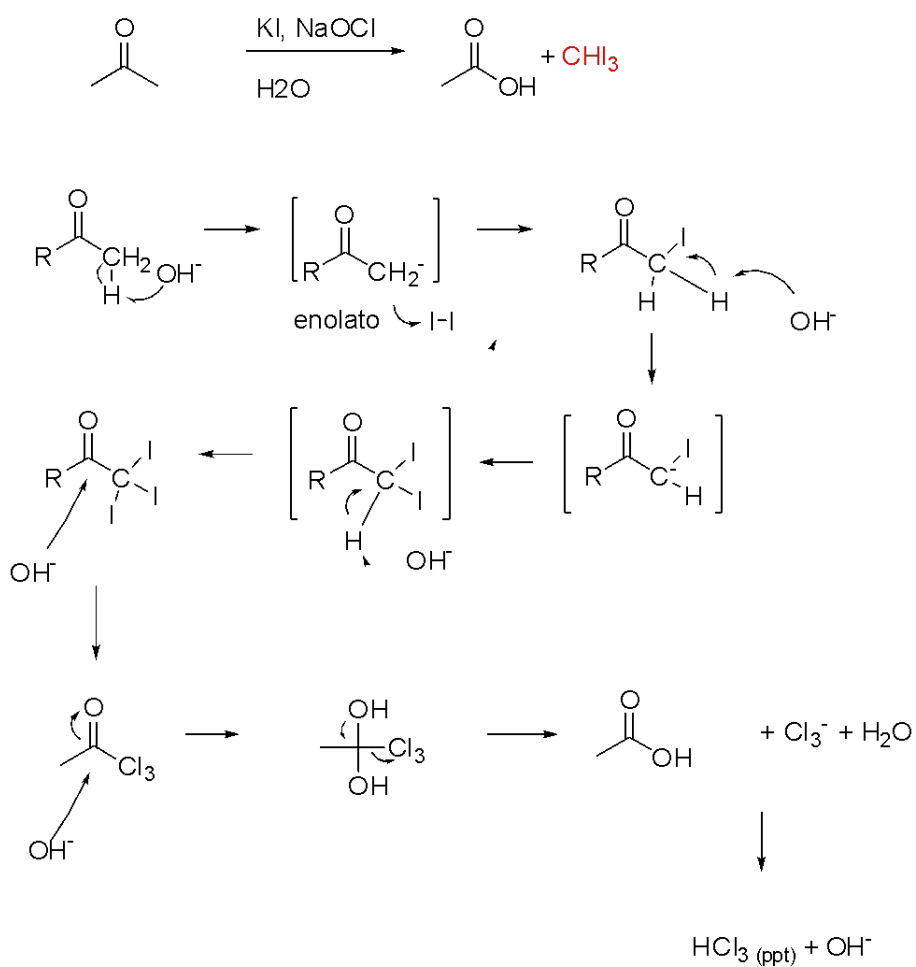
Dessa forma, a massa de iodeto de chumbo formada é dada por:

$$m = nM = 1.5 \text{ mmol de PbI}_2 * 461 \text{ g mol}^{-1} = 0.6915 \text{ g}$$

Foram obtidas 0.6915 g de PbI_2 .

Questão 5 (Experimento 5) - Indique o produto formado no fundo do béquer.

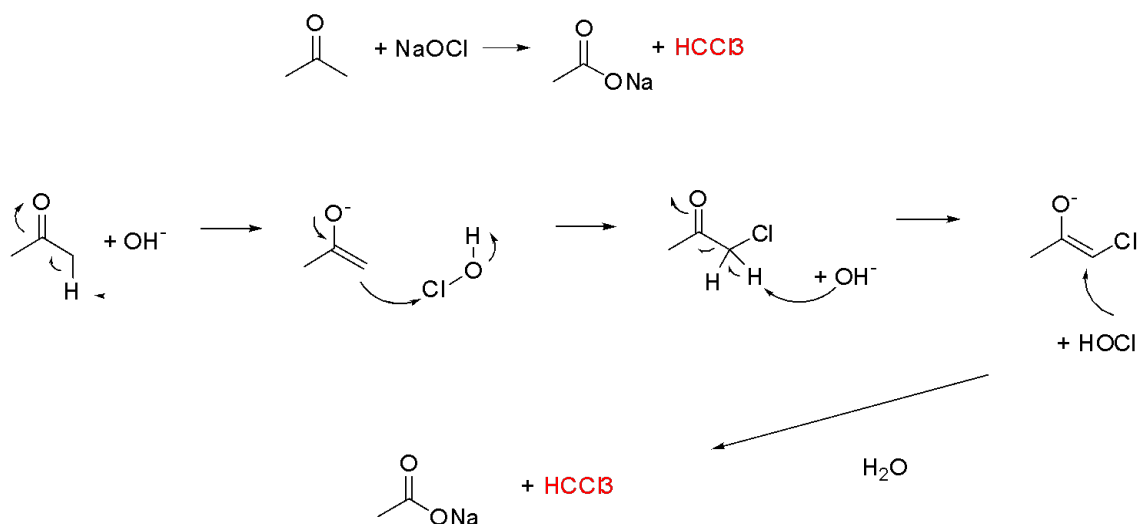
A reação apresentada é uma oxidação de metil cetonas que é uma das rotas utilizadas para obtenção de iodoformio, HCl_3 , composto análogo ao cloroformio, HCCl_3 . O produto observado no fundo do béquer é o iodoformio, obtido pela substituição sucessiva de hidrogênios por iodetos. A seguir segue uma proposta de mecanismo de reação.



Questão 6 (Experimento 6) - Explique a formação do sistema bifásico observado no béquer.

A experiência observada é a preparação de clorofórmio. Ocorre a formação do enolato em condições alcalinas, seguido de várias substituições de -H por -Cl. Ao fim das etapas de substituição, ocorre a saída do grupo CCl_3^- e a formação do ânion acetato. O CCl_3^- , grupo muito reativo, quando em contato com água forma o HCCl_3 e OH^- . O uso do gelo é importante pois a formação do HCCl_3 é altamente exotérmica.

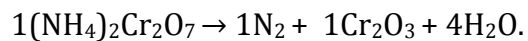
Abaixo seguem etapas resumidas para síntese do clorofórmio.



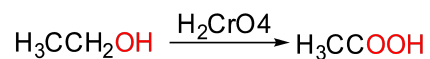
A separação de fases é promovida pela fase polar e apolar. A solubilidade do clorofórmio em água é de 0.809 g/100 mL (20 °C), dessa forma, ao exceder essa razão, ocorre a formação de uma mistura heterogênea. Pois o CHCl_3 não possui polarização tão alta quanto às moléculas de água.

Questão 7 (Experimento 7) - Balanceando as equações das reações químicas ocorridas nesses processos, indique qual foi a substância orgânica produzida na capsula de porcelana.

Ao expor o $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ à chama, ocorre o processo de decomposição do composto, mostrada na equação química a seguir:

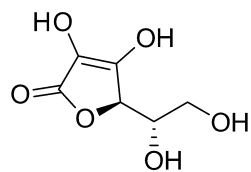


O óxido de crômio (III) na condição disposta promove a formação de ácido crômico que é um forte agente oxidante. Dessa forma o etanol é oxidado à etanal e em seguida a ácido acético.



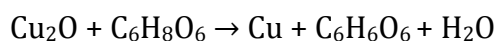
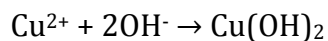
Questão 8 (Experimento 8) - Escreva a equação geral do processo, indicando o agente redutor e o agente oxidante.

Dado: Representação estrutural da vitamina C:

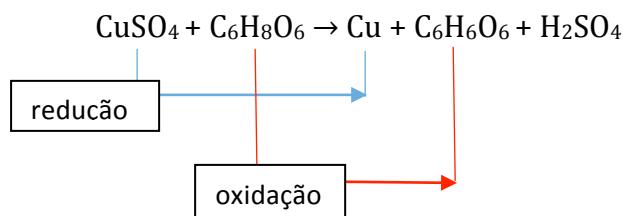


L-ascorbic acid

Inicialmente, o CuSO_4 em água sofre dissociação em Cu^{2+} e SO_4^{2-} , seguido da hidrólise dos íons Cu^{2+} formando $\text{Cu}(\text{OH})_2$, como precursor metálico. O $\text{Cu}(\text{OH})_2$ quando em contato do ácido ascórbico forma o Cu_2O , sendo a primeira etapa de redução e em seguida tem-se a segunda etapa de redução, onde todos Cu^{1+} são reduzidos a cobre metálico.



Eq. geral:



Ag. Oxidante: Cu^{2+} , proveniente do sulfato de cobre

Ag. Redutor: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, vitamina C

Questão 9 (Experimento 9) - Entre as substâncias indicadas no começo do experimento, qual foi utilizada como padrão primário?

O ácido oxálico foi utilizado como padrão primário para aferição da concentração de uma solução de carbonato de sódio.

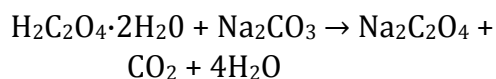
Como padrão primário, o ácido oxálico é uma substância que mantém integras as propriedades químicas, possui alto grau de pureza e não é higroscópica ou não reativa com substâncias presentes no ar.

A fenolftaleína foi utilizada como indicador do fim da reação, pois ao ter excesso de carbonato de sódio, ocorre a alcalinização do meio, promovendo rearranjo na molécula da fenolftaleína.

A equação química a seguir mostra a reação de neutralização observada.



Carbonato de sódio



ácido oxálico + fenolftaleína
(padrão primário)