



GABARITO PRELIMINAR FASE IV DA OQEP 2023
MODALIDADE B

QUESTÃO 1

Uma célula galvânica é construída a 298 K com uma semi-reação constituída de um fio de prata de 10 g imerso em 1 litro de uma solução 0,10 mol/l de nitrato de prata e a segunda semi-reação constituída por uma placa de cobre de 20 g imersa em 1 litro de um solução 0,20 mol/l de sulfato de cobre (II).

<i>semi-reações</i>	<i>E°(V)</i>
$Ag^+_{(aq.)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$	0,800
$Cu^{2+}_{(aq.)} + 2e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	0,337

- a) Qual tensão medida para esta célula galvânica?
- b) A célula galvânica apresenta uma corrente constante de 0,150 A até que a massa do eletrodo de prata seja igual à massa do eletrodo de cobre. Quanto tempo será necessário para que ocorra este processo?
- c) Um químico deseja adicionar oxalato de sódio a uma das semi-reações da célula original para diminuir o valor medido da tensão. Qual célula o oxalato de sódio deve ser adicionado e por quê?
- d) Que massa de oxalato de sódio precisaria ser adicionada à semi-reação apropriada para causar a tensão na célula original se torne 0,200 V? Você pode assumir que não há alteração no volume da solução.

Dados: $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0,08314 \text{ l}\cdot\text{bar}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} = 96500 \text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $K_{ps}(Ag_2C_2O_4) = 3,5\cdot 10^{-11}$; $K_{ps}(CuC_2O_4) = 3,0\cdot 10^{-8}$.

Equação de Nernst,

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

RESOLUÇÃO:

a) A reação da célula galvânica será:



Com,

$$E^{\circ} = 0.800 \text{ V} - 0.337 \text{ V} = 0.463 \text{ V}.$$

A célula não está em condições padrão, então deveremos aplicar a equação de Nernst para determinar sua tensão:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \right)$$

$$E = (0,463 \text{ V}) - \left[\frac{(8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})(298 \text{ K})}{2(96500 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1})} \right] \ln \left(\frac{0.200}{(0.100)^2} \right)$$

$$E = 0.425 \text{ V}$$

b) A deposição de prata ocorrerá,

$$(107,9 \text{ g.mol}^{-1}) / (96500 \text{ C.mol}^{-1}) = 1,118.10^{-3} \text{ g.C}^{-1}.$$

A dissolução do cobre ocorrerá,

$$(63,55 \text{ g.mol}^{-1}) / 2.(96500 \text{ C.mol}^{-1}) = 3,293.10^{-4} \text{ g.C}^{-1}.$$

Então se x = a quantidade de carga passada na descarga,
então

$$10 \text{ g} + (1,118.10^{-3} \text{ g.C}^{-1}).x = 20 \text{ g} - (3,293.10^{-4} \text{ g.C}^{-1}).x$$

$$10 \text{ g} = (1,447.10^{-3} \text{ g.C}^{-1}).x$$

$$x = 6909 \text{ C}$$

Sabemos que:

$$q = it,$$

$$6909 \text{ C} = (0.150 \text{ A}).t$$

$$t = 46100 \text{ s} = 46100 \text{ s} / 3600 \text{ s.h}^{-1} = 12,81 \text{ h}$$

c) Diminuir a tensão significa tornar a reação menos favorável, o que envolve diminuir a concentração dos reagentes ou aumentar a concentração dos produtos. A adição de oxalato causaria a precipitação do sal insolúvel de oxalato, então seria necessário fazer isso na meia célula contendo prata para diminuir a tensão.

d) Usando a equação de Nernst,

$$0,20 \text{ V} = (0,463 \text{ V}) - ((8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})(298 \text{ K})/2(96500 \text{ J.V}^{-1}\text{mol}^{-1})\ln([0,20]/[\text{Ag}^+]^2))$$

$$-0,263 \text{ V} = 0,021 \text{ V} + 0,02567 \ln[\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,567.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Da expressão K_{ps} ,

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [1,567.10^{-5}]^2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 3,5.10^{-11}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,143 \text{ mol/l}$$

Isto requer a adição de 0,143 mol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (alcançaremos esta concentração em 1 litro de solução) + 0,05 mol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (para precipitação de 0,050 mol $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) = 0,193 mol $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

A massa molar de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vale 134,0 g/mol, então teremos,

$$0,193 \text{ mol} \times 134,00 \text{ g/mol} = 25,9 \text{ g } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

QUESTÃO 2

O dióxido de nitrogênio (NO_2) é um dos vários óxidos que podem ser encontrados em nossa atmosfera. Esse composto pode dimerizar em $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ de acordo com a reação (1):



a) Descreva, usando estruturas de Lewis, as estruturas canônicas de ressonância das moléculas NO_2 e N_2O_4 .

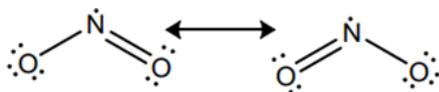
b) Iniciando a reação com 1,0 mol de N_2O_4 a 1,0 atm de pressão e 298K, calcule a porcentagem de N_2O_4 que irá se decompor, do início até o sistema entrar em equilíbrio, levando em consideração que a pressão é mantida constante durante todo o processo e igual a 1,0 atm (modificando o volume do recipiente).

c) A dissociação do N_2O_4 é um processo de primeira ordem no N_2O_4 ($v=k[\text{N}_2\text{O}_4]$), com $k=5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ a 298K.

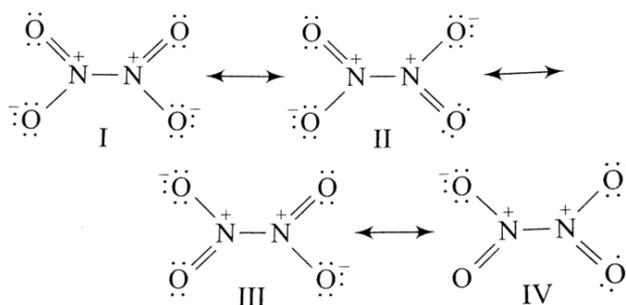
Partindo de uma concentração inicial de $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$, quantos segundos serão necessários para o N_2O_4 se decompor em 20%?

RESOLUÇÃO:

a) Formas de ressonância do NO_2 (02 estruturas)



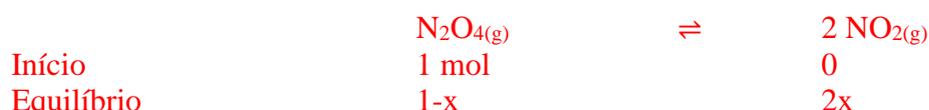
Formas de ressonância do N_2O_4 (04 estruturas)



b) Cálculo de K_p

$$K = e^{\left(\frac{-5400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}\right)} = 0,113$$

Reação de decomposição do dímero:



Cálculo das frações molares:

$$n_{\text{total}} = (2x) + (1-x) = 1 + x; X_{NO_2} = \frac{2x}{1+x}; X_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x}$$

Assim:

$$Kp = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(P_t X_{NO_2})^2}{(P_t X_{N_2O_4})} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = \frac{4x^2}{1-x^2} = 0,113$$

Resolvendo a expressão encontramos $x = 0,166$. Portanto, foi decomposto 16,6 % de $N_2O_4(g)$.

c) Decomposição de primeira ordem:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{[N_2O_4]_t}{[N_2O_4]_0}\right) = -kt$$

$$\ln 0,8 = -(5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 4,2 \times 10^{-6} \text{ s}$$

QUESTÃO 3

O benzenol ou “fenol comum” ($pK_a = 9,95$) é uma substância orgânica aromática que pode ser utilizada para obtenção de ácido pícrico ou “trinitrofenol” ($pK_a = 0,38$), um poderoso explosivo utilizado na confecção de diferentes armamentos, principalmente granadas. Dentro deste contexto e considerando os conceitos que englobam as reações de substituição eletrofílica em compostos aromáticos, bem como das relações de acidez e basicidade das substâncias orgânicas, responda corretamente aos seguintes questionamentos.

a) Escreva a equação química global, devidamente balanceada, que representa a obtenção de ácido pícrico a partir do benzenol catalisada por ácido sulfúrico.

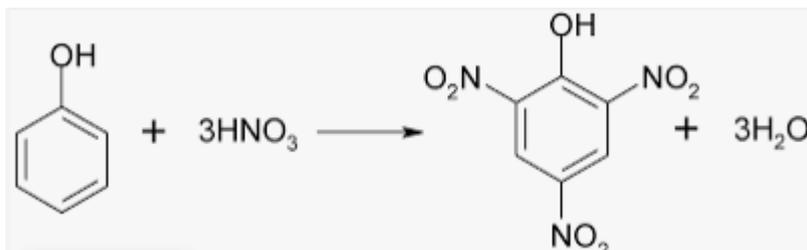
b) Explique a seguinte observação experimental: “*as substâncias aromáticas sofrem, preferencialmente, reações de substituição em detrimento às reações de adição.*”

c) Desenhe as estruturas de ressonância das bases conjugadas dessas duas substâncias: benzenol e ácido pícrico.

d) Qual dessas duas substâncias é a mais ácida? Justifique sua resposta com base tanto nos seus valores de pK_a quanto na estabilidade relativa das bases conjugadas.

RESOLUÇÃO:

a) O ácido pícrico pode ser obtido pela reação de trinitração do benzenol, catalisada por ácido sulfúrico, de acordo com a reação abaixo.

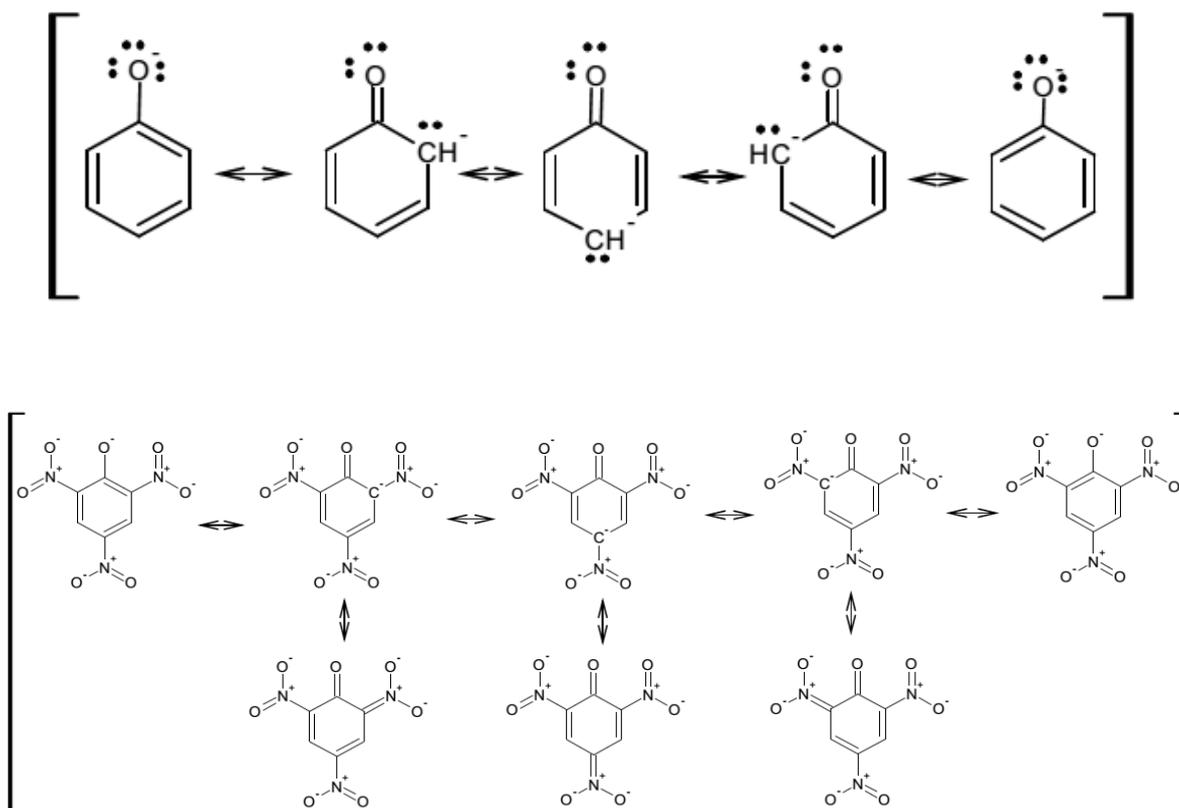


(benzenol)

(ácido pícrico)

b) Devido à manutenção da aromaticidade e, conseqüentemente, maior estabilidade, as substâncias aromáticas apresentam maior espontaneidade para realizar reações de substituição eletrofílica ao invés de reações de adição, processo através do qual essas substâncias perderiam tal propriedade.

c)

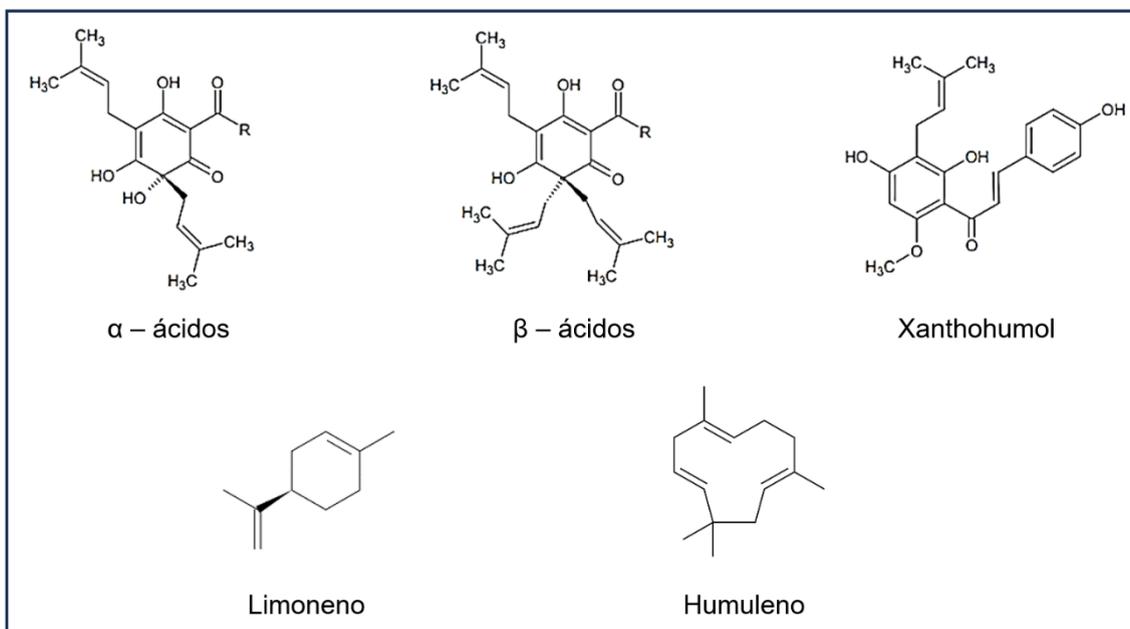


d) O ácido pícrico é o mais ácido, considerando que o seu valor de pKa é muito inferior ao do benzenol. Esta diferença se justifica pela presença dos três grupamentos nitro (fortemente retiradores), que facilitam a liberação do próton H^+ da hidroxila fenólica por meio da

distribuição da carga negativa presente na base conjugada, fato demonstrado pelo maior número de estruturas de ressonância apresentadas pela mesma, evidenciado no item anterior.

QUESTÃO 4

As flores de lúpulo (*Humulus Lupulus* Linn.) possuem elevado valor comercial devido a sua utilização na produção de cerveja, sendo responsáveis por conferir propriedades sensoriais (amargor e aroma) e bacteriostáticas à bebida. Em publicação recente, foi demonstrado a potencialidade de municípios do Ceará e do Rio Grande do Norte em produzir flores de lúpulo com elevada qualidade, considerando as concentrações de ácidos amargos (α e β), xanthohumol e óleos essenciais. Para identificação e quantificação das substâncias de interesse da indústria cervejeira, apresentadas no quadro abaixo, os autores da publicação utilizaram extração com o solvente acetonitrila (C_2H_3N) para obtenção dos ácidos amargos, enquanto os óleos essenciais foram obtidos por hidrodestilação associada a técnicas cromatográficas (cromatografia líquida e gasosa). Dentro deste contexto, considerando os conhecimentos de química orgânica, responda aos questionamentos abaixo.



Fonte: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20230092>

- Dado: $R = C_nH_{2n+1}$

- Escreva o(s) nome(s) da(s) função(ões) orgânica(s) existente(s) em cada uma das estruturas do quadro acima.
- Explique, com base nos princípios de solubilidade, o motivo dos autores utilizarem acetonitrila e não água, como solvente extrator dos ácidos amargos (α e β).
- Considerando-se que as propriedades bacteriostáticas conferidas à cerveja pelo lúpulo se dão em função de substâncias exclusivamente aromáticas, qual / quais substância(s) do quadro contribui / contribuem para esta capacidade? Justifique sua resposta.

d) Sabendo que nos óleos essenciais (óleos voláteis) do lúpulo, obtidos por hidrodestilação, estarão presentes apenas duas das substâncias do quadro acima, indique quais são estas duas substâncias, justificando suas escolhas com base nas forças intermoleculares apresentadas pelas mesmas.

e) Quais das substâncias acima conseguem promover desvios na luz polarizada? Justifique sua resposta e indique o número de isômeros ópticos totais para cada uma das substâncias escolhidas.

RESOLUÇÃO:

a) Estão presentes as seguintes funções orgânicas:

α – ácidos (enol, álcool e cetona); β – ácidos (enol e cetona); Xanthohumol (éter, fenol e cetona); Limoneno (hidrocarboneto); Humuleno (hidrocarboneto).

b) Os α e β – ácidos apresentam cadeia hidrocarbônica longa e poucos grupos funcionais polarizados, tornando-os compostos de elevado caráter apolar e, desta forma, pouco solúveis em líquidos muito polares, como a água. A acetonitrila ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$) é um solvente orgânico de menor polaridade do que a água e, desta forma, apresenta maior capacidade de dissolver as substâncias mencionadas. Isso explica a escolha dos autores por esse solvente. Adicionalmente, a acetonitrila é um solvente menos agressivo ao meio ambiente do que hidrocarbonetos (hexano, benzeno, tolueno, entre outros), que são solventes comumente utilizados para extração daqueles compostos.

c) Considerando que somente as substâncias aromáticas contribuem para a capacidade bacteriostática do lúpulo na cerveja, tem-se que, dentre as estruturas apresentadas, apenas o Xanthohumol possui esta atividade, em função da presença de anéis benzênicos em sua estrutura. As demais substâncias não satisfazem as condições de aromaticidade.

d) Os óleos essenciais ou óleos voláteis serão constituídos pelas duas substâncias que possuam as forças intermoleculares mais fracas e, conseqüentemente, a maior pressão de vapor. Desta forma, os hidrocarbonetos (Limoneno e Humuleno) serão essas duas substâncias, visto que apresentam basicamente dispersões de London. Os demais compostos realizam forças de dipolos-dipolo e ligações de hidrogênio como forças mais intensas e, portanto, são menos voláteis.

e) Apenas α – ácidos e Limoneno apresentam estereocentros (moléculas quirais) e, portanto, conseguem promover desvios na luz polarizada (são opticamente ativos). As demais substâncias possuem plano de simetria (moléculas aquirais).

Ambas as substâncias quirais só possuem 1 estereocentro, sendo possíveis apenas 2 isômeros ópticos para cada estrutura: $2^n = 2^1 = 2$.