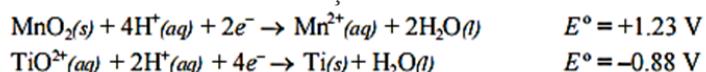


## Modalidade B - FASE IV OQEP 2025

### QUESTÃO 1.

A eletroquímica é o ramo da química que estuda as transformações químicas que envolvem a transferência de elétrons, relacionando reações químicas com a produção ou consumo de energia elétrica. Seu conhecimento é essencial no cotidiano, pois está presente em tecnologias amplamente utilizadas, como pilhas, baterias e células combustíveis, que fornecem energia para dispositivos eletrônicos, veículos elétricos e sistemas de armazenamento de energia. Além disso, a eletroquímica é fundamental em processos industriais, como a galvanoplastia, a corrosão e a eletrólise, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais duráveis, sustentáveis e eficientes, impactando diretamente o avanço tecnológico e a qualidade de vida. Responda a estas perguntas sobre a célula voltaica com base nessas semirreações.



- Escreva a equação da reação que produz um potencial padrão positivo e calcule esse potencial. **(20 pontos)**
- Identifique a semirreação que ocorre no cátodo. Explique. **(20 pontos)**
- Indique se cada uma das alterações listadas nas partes i a iii afetará o potencial padrão calculado na parte a para a célula montada. Para cada alteração, indique se o potencial aumentará, diminuirá ou permanecerá o mesmo. Descreva seu raciocínio ou mostre seus cálculos em cada caso.
  - A concentração de  $[\text{Mn}^{2+}]$  é duplicada. **(20 pontos)**
  - O tamanho do eletrodo de  $\text{Ti}(s)$  é duplicado. **(20 pontos)**
  - O pH de ambos os compartimentos é aumentado na mesma proporção. **(20 pontos)**

### RESOLUÇÃO:

a) Equação global do processo eletroquímico.



b) A reação de redução ocorre no cátodo, Maior valor do potencial padrão de redução.



c)

- Dobrar a concentração de  $[\text{Mn}^{2+}]$  diminuirá o potencial porque  $\text{Mn}^{2+}$  é um produto. Um aumento na concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  deslocará o equilíbrio para a esquerda.
- Dobrar o tamanho do eletrodo não tem efeito. O eletrodo não aparece na expressão do equilíbrio nem na equação de Nernst.
- Aumentar o pH diminui a concentração de  $[\text{H}^+]$ . Como  $\text{H}^+$  aparece à esquerda da equação balanceada, diminuir a concentração de  $[\text{H}^+]$  diminuirá o potencial. A reação se desloca para a esquerda.

## QUESTÃO 2.

O estudo da termodinâmica é fundamental para compreender como a energia se transforma e influencia as reações químicas, relacionando grandezas como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A entalpia ( $\Delta H$ ) indica o calor envolvido em um processo, enquanto a entropia ( $\Delta S$ ) mede o grau de desordem do sistema. Já a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) integra esses dois fatores, permitindo prever a espontaneidade das reações — sendo negativa quando o processo ocorre de forma espontânea. No contexto do equilíbrio iônico, essas relações são essenciais para determinar em que condições uma reação atinge o equilíbrio químico, onde as variações de energia e desordem se compensam, resultando em um estado de estabilidade termodinâmica. Os valores das propriedades termodinâmicas para a ionização do ácido etanóico,  $H_3CCOOH$ , e do ácido tricloroacético,  $Cl_3CCOOH$ , a 25 °C são apresentados na tabela abaixo.

	$\Delta G^\circ, \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ, \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ, \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$K_a (25^\circ\text{C})$
$H_3CCOOH$	27.12	-2.51		$1.77 \times 10^{-5}$
$Cl_3CCOOH$	3.93	-13.66	-59.0	

Com base nos valores da tabela, responda os seguintes itens.

- Qual o valor de  $\Delta S^\circ$  para a ionização do  $H_3CCOOH$  a 25°C? (30 pontos)
- Qual o valor de  $K_a$  para o  $Cl_3CCOOH$  a 25°C? (30 pontos)
- Explique a diferença entre os valores das constantes de ionização dos ácidos a 25°C em termos de suas estruturas moleculares. (20 pontos)
- Indique se os valores de  $\Delta S^\circ$  sugerem um aumento ou uma diminuição na ordem do sistema após a ionização e ofereça uma explicação em termos de nível molecular. (20 pontos)

Dados:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

### RESOLUÇÃO:

a.  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$

$$27120 \text{ J/mol} = -2510 \text{ J/mol} - 298.15 \text{ K} \times \Delta S^\circ$$

$$\frac{29630 \text{ J/mol}}{-298.15 \text{ K}} = \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -99.4 \text{ J/mol K}$$

b.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\frac{3930 \text{ J/mol}}{(-8.314 \text{ J/mol K}) \times (298.15 \text{ K})} = \ln (K)$$

$$\ln (K) = -1.58$$

$$K = 2.0 \times 10^{-1}$$

- c. O ácido tricloroetanóico,  $Cl_3CCOOH$ , possui a constante de ionização maior que o ácido etanóico,  $H_3CCOOH$ , devido a existência do átomo de Cloro,  $Cl$ , retirar elétrons da molécula por efeito induutivo, enfraquecendo a ligação  $O-H$  do grupo carboxílico.

d. Os valores de  $S_o$  são menores que zero, sugerindo um aumento na ordem. Os íons,  $H^+$  e  $A^-$ , são solvatados mais firmemente do que HA com  $CH_3CO_2^-$  sendo solvatados melhor do que  $Cl_3CCO_2^-$  maior.

### QUESTÃO 3.

A Química Orgânica é fundamental para a compreensão dos processos que sustentam a vida e o desenvolvimento tecnológico, pois estuda os compostos formados principalmente por carbono, essenciais em áreas como medicina, agricultura, energia e indústria. O conhecimento dos compostos orgânicos permite identificar suas propriedades e aplicações, enquanto o estudo da isomeria revela como pequenas variações na estrutura molecular podem gerar substâncias com características e funções completamente diferentes. Além disso, entender as reações orgânicas é crucial para sintetizar novos materiais, medicamentos e combustíveis, demonstrando como a Química Orgânica é indispensável para o avanço científico e o bem-estar da sociedade.

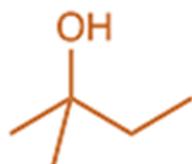
#### (1a parte)

Dois hidrocarbonetos com a fórmula  $C_5H_{10}$  são o ciclopentano e o 2-metil-2-buteno.

- Um dos dois compostos (ciclopentano ou 2-metil-2-buteno) reage prontamente com água na presença de um catalisador ácido para formar um álcool. Indique qual composto reage e forneça a estrutura do álcool formado. (20 pontos)
- Qual dos dois compostos é mais estável termodinamicamente, o ciclopentano ou o 2-metil-2-buteno? Explique sua resposta. (20 pontos)
- Desenhe claramente a estrutura de um composto quiral com a fórmula  $C_5H_{10}$ . (20 pontos)

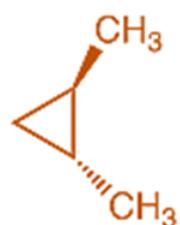
Solução:

- 2-metil-2-buteno reage formando o 2-metil-2-butanol.



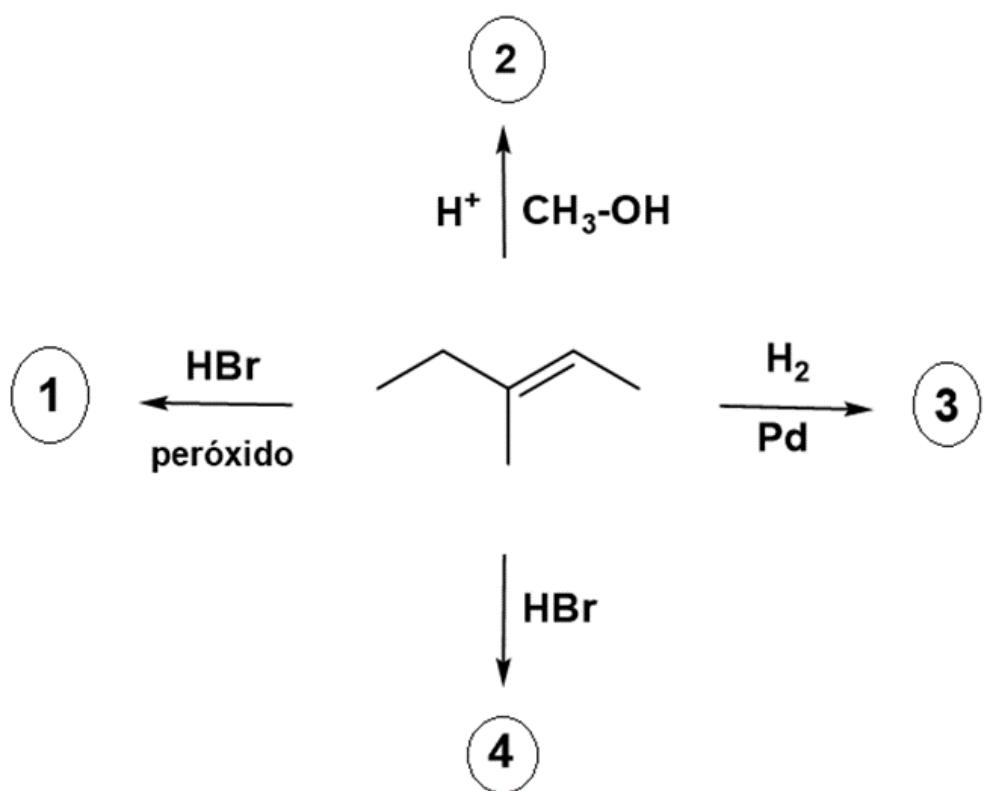
- O ciclopentano é mais estável. Ambos os compostos contêm dez ligações C–H, mas o ciclopentano contém cinco ligações simples C–C, enquanto o 2-metil-2-buteno contém três ligações simples C–C e uma ligação dupla C=C. A força de ligação de uma ligação dupla C=C é menor que a de duas ligações simples C–C.

c)



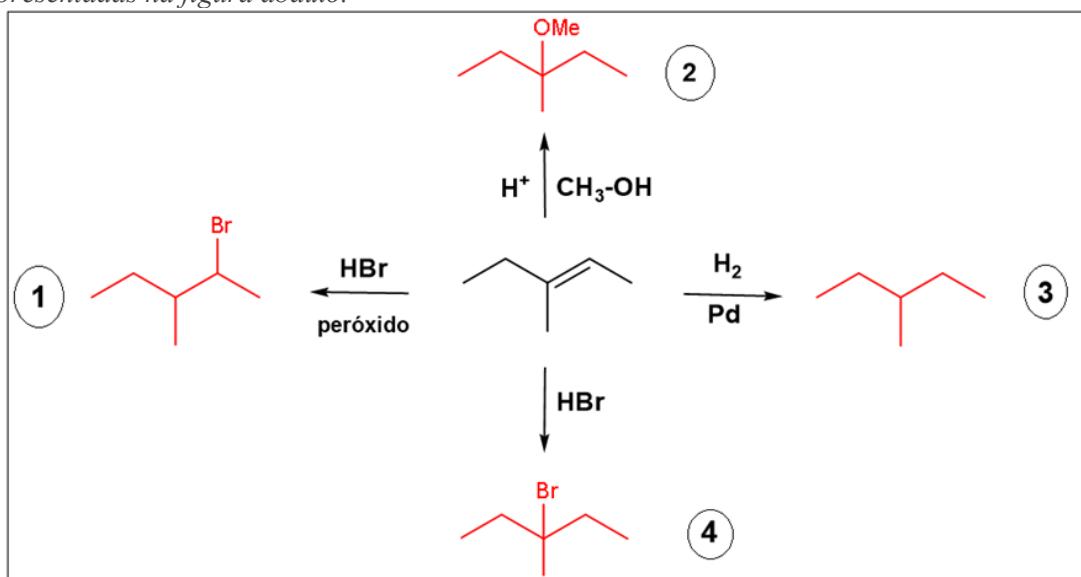
(2a parte)

Escreva as fórmulas estruturais planas em linhas, para o produto majoritário (1, 2, 3 e 4) de cada uma das reações de adição com o alceno apresentadas no fluxograma. (40 pontos)



### SOLUÇÃO

O produto 1 será oriundo da adição anti-Markovnikov devido a presença de peróxido. Os produtos 2 e 4 obedecerão a regra de Markovnikov, enquanto o produto 3 será o hidrocarboneto saturado pela adição de hidrogênio. As estruturas em linhas dos produtos majoritários estão apresentadas na figura abaixo.



## QUESTÃO 4.

Nos últimos anos, diversas notícias ambientais têm alertado sobre a contaminação por mercúrio (Hg) em rios da Amazônia e em regiões de garimpo ilegal. O mercúrio é um metal pesado altamente tóxico, que pode sofrer transformações químicas no ambiente, formando compostos como o cloreto de mercúrio (II),  $\text{HgCl}_2$ , que podem reagir com outras substâncias e originar espécies menos solúveis, reduzindo temporariamente sua mobilidade. Uma dessas transformações pode ser representada pela reação abaixo:



A tabela a seguir apresenta dados de estudo cinético realizados em laboratório para a reação.

EXPERIMENTO	$[\text{HgCl}_2]$ mol.L <sup>-1</sup>	$[\text{C}_2\text{O}_{4^{2-}}]$ mol.L <sup>-1</sup>	Velocidade (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
I	0,105	0,150	$1,78 \times 10^{-5}$
II	0,105	0,300	$7,12 \times 10^{-5}$
III	0,0525	0,300	$3,56 \times 10^{-5}$

Considerando a reação e a tabela, assinale a alternativa correta.

- A) Qual a Lei de velocidade da reação? **(10 pontos)**

Lei de velocidade geral:  $V = k [\text{HgCl}_2]^a \cdot [\text{C}_2\text{O}_{4^{2-}}]^b$

Dividindo experimento 2 pelo experimento 1, teremos:

$$\frac{7,12 \times 10^{-5}}{1,78 \times 10^{-5}} = \frac{k [0,105]^a [0,300]^b}{k [0,105]^a [0,150]^b}$$

$$4,0 = 2^b$$

$$2^2 = 2^b$$

$$b = 2$$

Dividindo experimento 2 pelo experimento 3, teremos:

$$\frac{7,12 \times 10^{-5}}{3,56 \times 10^{-5}} = \frac{k [0,105]^a [0,300]^b}{k [0,0525]^a [0,300]^b}$$

$$2,0 = 2^a$$

$$\alpha = 1$$

Assim a Lei de velocidade geral será  $V = k [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$

- B) Qual a ordem de velocidade da reação? **(20 pontos)**

Dada a Lei de velocidade geral  $V = k [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$  a ordem da reação será  $2 + 1 = 3$ . A reação será de terceira ordem global.

- C) Qual o valor de k para a reação? **(30 pontos)**

Dada a Lei de velocidade geral  $V = k [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ , substituindo os valores do experimento I, teremos:

$$1,78 \times 10^{-5} = k[0,105][0,150]^2$$

$$k = 7,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$$

- D) Qual a velocidade da reação quando a concentração de  $HgCl_2$  for de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e a do  $C_2O_4^{2-}$   $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ ? **(40 pontos)**

Dada a Lei de velocidade geral  $V = k [HgCl_2] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ , substituindo os valores do experimento I, teremos:

$$v = 7,5 \times 10^{-3} \times 0,4 \times (0,6)^2$$

$$v = 7,54 \times 10^{-3} \times 0,4 \times 0,36$$

$$v = 7,54 \times 10^{-3} \times 0,144$$

$$v = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$