

40th International
Chemistry Olympiad

Problemas Teóricos

17 de Julho de 2008
Budapeste, Hungria

Instruções

- Escreva seu nome e código em todas as páginas.
- Você tem 5 horas para resolver os problemas. Comece apenas quando for dada a ordem (START).
- Utilize apenas a caneta e a calculadora fornecidas.
- As respostas devem ser escritas nos espaços apropriados. Tudo o que estiver fora desses espaços não será corrigido. Se necessitar utilize a parte de trás das folhas como rascunho.
- Sempre que necessário escreva os cálculos relevantes nos espaços apropriados. Se você apresentar somente o resultado final nos problemas complicados, não terá qualquer pontuação por isso.
- Quando terminar o exame coloque as folhas no envelope fornecido. Não feche o envelope.
- Pare imediatamente o seu trabalho quando a ordem de parar (STOP) for dada. Um atraso superior a 3 minutos no cumprimento desta ordem leva a anulação deste exame.
- Não saia do seu lugar até que tenha permissão do supervisor.
- Esta prova é constituída por 26 páginas.
- A versão oficial da prova em Inglês estará disponível para consulta. Caso necessite de alguma esclarecimento pode solicitá-la.

Constantes e Fórmulas

Número de Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equação dos gases ideais:	$pV = nRT$
Constante dos Gases:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energia de Gibbs:	$G = H - TS$
Constante de Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constante de Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Equação de Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Velocidade da luz:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia de um fóton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
O zero na escala Celsius:	273,15 K	Lei de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

Em cálculos de constantes de equilíbrio, todas as concentrações são consideradas como sendo de 1 mol/dm^3 . Considere ao longo do exame todos os gases como perfeitos.

Tabela Periódica dos elementos com massas atômicas relativas

1 H 1,008																	18 He 4,003
3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18
11 Na 22,99	12 Mg 24,30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,96	43 Tc -	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57-71 -	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm -	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
89 Ac -	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Problema 1**6% do total**

1a	1b	1c	1d	Total 1
4	2	8	8	22

O rótulo de um frasco contendo uma solução aquosa diluída de um ácido foi estragado. Apenas a concentração ficou legível. Um pHmetro se encontrava próximo e uma medida rápida confirmou que a concentração do íon hidrogênio era igual ao valor que estava no rótulo.

- a) Apresente a fórmula de quatro ácidos que poderiam constituir a solução contida no frasco, sabendo que se a solução for diluída dez vezes o seu pH sofre alteração de uma unidade.

--	--	--	--

- b) Seria possível que a solução aquosa diluída contida no frasco fosse de ácido sulfúrico?

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1,99$

Sim Não

Se sim, calcule o pH (ou pelo menos tente estimar o seu valor) e apresente os cálculos.

pH:

Nome:

Code: BRA-

c) Seria possível que a solução contida no frasco fosse de ácido acético?

Ácido acético: $pK_a = 4,76$

Sim Não

Se sim, calcule o pH (ou pelo menos tente estimar o seu valor) e apresente os cálculos.

pH:

Nome:

Code: BRA-

- d) Seria possível que a solução contida no frasco fosse de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético)? Utilize aproximações razoáveis.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

Sim Não

Se sim, calcule a concentração.

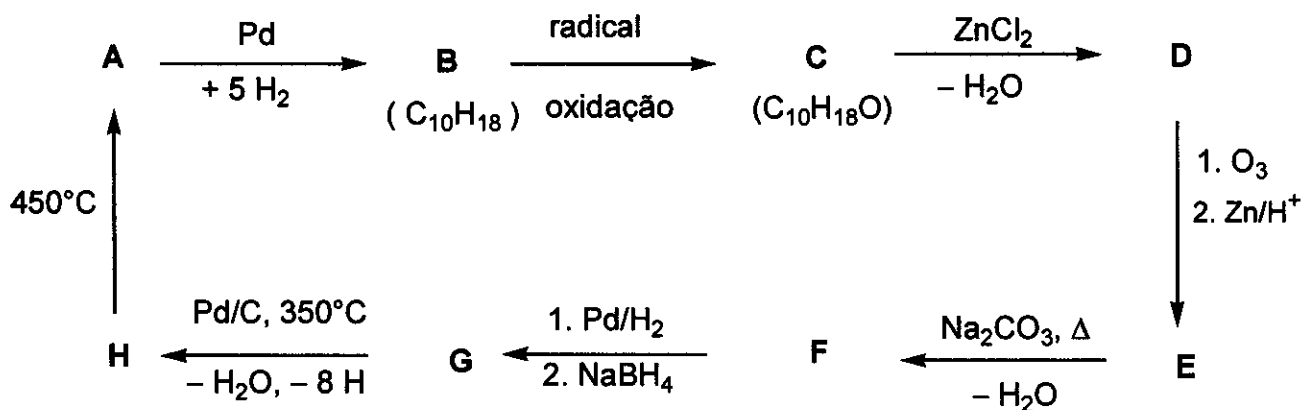
CEDTA:

Problema 2

7% do total

Total 2
18

Desenhe a estrutura dos compostos de A-H (sem se preocupar com a estereoquímica), tendo em conta as informações dadas no seguinte esquema reacional:



Dicas:

- A é um hidrocarboneto aromático conhecido.
- Uma solução de C em hexano reage com sódio (observa-se a libertação de um gás), mas C não reage com ácido crômico.
- O espectro de RMN de ^{13}C mostra que D e E contêm apenas dois tipos de grupos CH_2 .
- Quando uma solução de E com carbonato de sódio é aquecida, forma-se primeiramente um intermediário instável que por desidratação origina F.

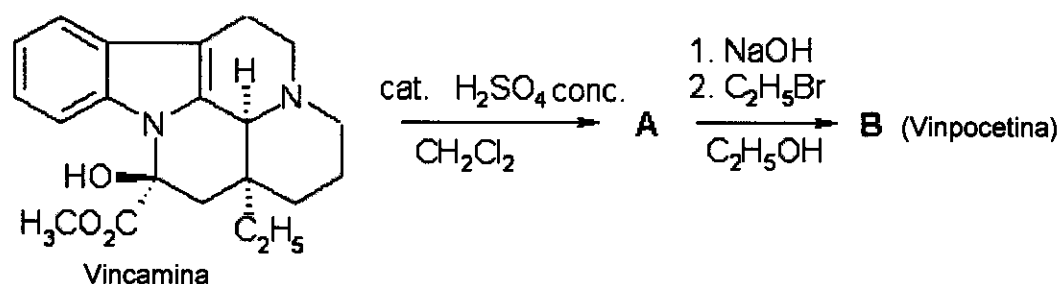
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% do total

3a	3b	3c	Total 3
4	8	2	14

A Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) é um dos fármacos desenvolvidos na Hungria mais vendidos. Na sua preparação utiliza-se um precursor natural, a (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que é isolada da planta *vinca minor*. A transformação da (+)-vincamina em vinpocetina é conseguida através dos dois passos descritos no esquema abaixo.



Todos os compostos (A a F) são enantiomericamente puros.

- A composição elementar de A é: C 74,97%; H 7,19%; N 8,33%; O 9,55%.
- B apresenta 3 outros estereoisômeros.

a) Proponha estruturas para o intermediário A e para a vinpocetina (B).

A	B
---	---

Farmacologicamente, é obrigatório o estudo do metabolismo que os fármacos sofrem no organismo. No metabolismo da vinpocetina (B), destacam-se quatro metabólitos principais: C e D que são formados por reações de hidrólise ou hidratação, e E e F que são produtos resultantes da oxidação.

Nome:

Code: BRA-

Dicas:

- A acidez dos metabólitos formados diminui de acordo com a seguinte ordem $C \gg E \gg D$. O metabólito **F** não contém qualquer hidrogênio ácido.
- **C** e **E** apresentam, cada um, outros 3 estereoisômeros, enquanto que **D** e **F** apresentam, cada um, outros 7 estereoisômeros.
- **F** é um zwitterion pentacíclico e apresenta a mesma análise elementar que o metabólito **E**: C 72,11%; H 7,15%; N 7,64%; O 13,10%.
- A formação de **E** a partir de **B** ocorre do mesmo modo que uma reação eletrofílica.
- A formação de **D** a partir de **B** é uma transformação simultaneamente régio- e estereosseletiva.

b) Proponha uma estrutura *possível* para cada um dos metabólitos **C**, **D**, **E** e **F**.

C	D
E	F

c) Desenhe a estrutura de ressonância de **B** que explica a formação regioseletiva de **D** e a ausência de outros regioisômeros.

Nome:

Code: BRA-

Problema 4

6% do total

4a	4b	4c	4d	4e	Total 4
6	2	6	8	6	28

A principal rota de transformação dos oxiranos (epóxidos) é a abertura do anel. Esta pode ser efetuada em diferentes condições.

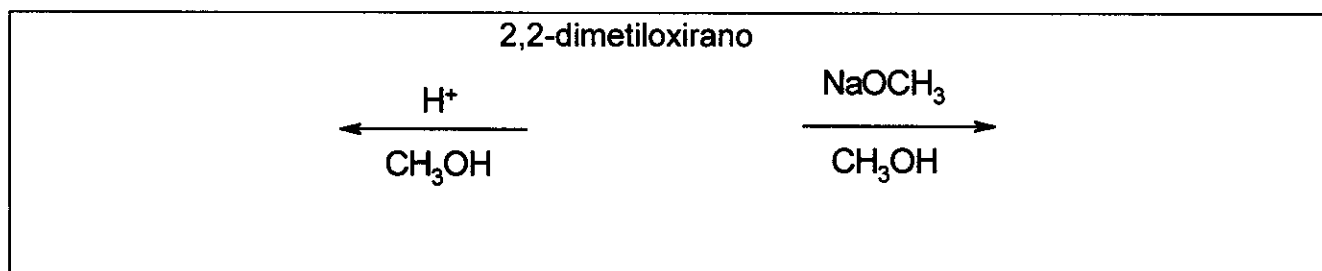
Por catálise ácida as reações ocorrem com formação de uma espécie catiónica (carbocátion). Para epóxidos substituídos a abertura do anel (na qual a ligação C-O é quebrada) depende da estabilidade do carbocátion intermediário. O carbocátion mais estável é o que tem maior probabilidade de se formar. Contudo, o carbocátion aberto (com uma estrutura planar) só se forma se ele for terciário, benzílico ou alílico.

Por catálise básica a ligação C-O estericamente menos impedida é a que é quebrada predominantemente.

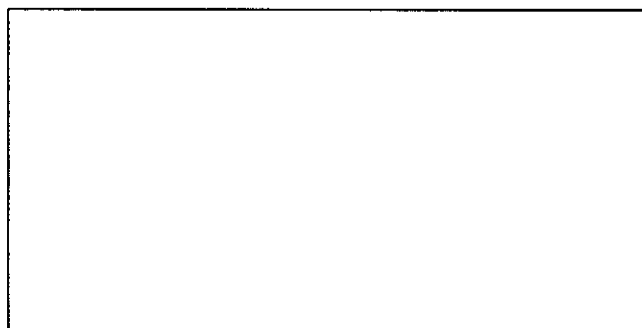
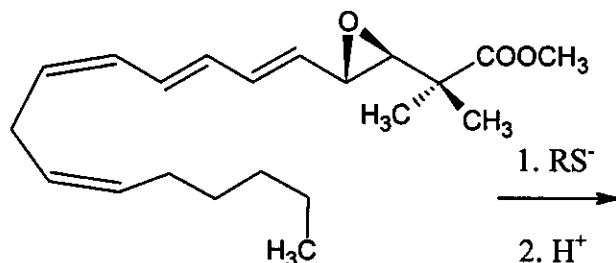
Tenha a estereoquímica em mente durante a resolução de todo o problema. Para representar a estereoquímica das ligações utilize apenas os símbolos de ligação "◀", "|||||", "—".

a) Desenhe a estrutura do reagente e dos produtos majoritários resultantes da reação do 1,2-epoxi-2-metilpropano (2,2-dimetil-oxirano) com metanol, a baixas temperaturas, catalisada por:

- (i) ácido sulfúrico
- (ii) NaOCH₃.



b) Desenhe a estrutura do produto predominante quando o anel do epóxido do seguinte derivado do leucotrieno é aberto com um ânion tiolato (RS⁻).



Diferentes aluminossilicatos porosos **ácidos** podem ser usados como catalisadores nas transformações de alquioxiranos. Além da abertura do anel, a ciclo-dimerização ocorre

Nome:

Code: BRA-

como principal caminho de reação produzindo, principalmente, derivados de 1,4-dioxano (anéis saturados de seis membros contendo dois átomos de oxigênio nas posições 1,4).

- c) Desenhe a(s) estrutura(s) do(s) 1,4-dioxano substituído(s) que é mais provavelmente obtido quando o composto de partida é o (S)-1,2-epoxipropano [(S)-2-metiloxirano]. Desenhe também a estrutura do reagente.

(S)-1,2-epoxipropano

produto

- d) Desenhe a(s) estrutura(s) do(s) 1,4-dioxano substituído(s) obtido(s) quando o epóxido reagente é o (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano [(R)-2-etil-2-metiloxirano]. Desenhe também a estrutura do reagente.

(R)-1,2-epoxi-2-metilbutano:

- e) Desenhe a(s) estrutura(s) do(s) de 1,4-dioxano substituído(s) obtido(s) quando a mistura racêmica do 1,2-epoxi-2-metilbutano (2-etil-2-metiloxirano) é usado como reagente.

Problema 5**7% do total**

5a	5b	Total 5
67	33	100

As substâncias **A** e **B** são sólidos cristalinos brancos. Ambos são muito solúveis em água e podem ser moderadamente aquecidos (até 200 °C) sem alteração da sua composição. No entanto, decompõem-se a temperaturas superiores. Se uma solução aquosa contendo 20,00 g de **A** (que é ligeiramente básica, pH \approx 8,5-9) é adicionada a uma solução aquosa contendo 11,52 g de **B** (que é ligeiramente ácida, pH \approx 4,5-5), forma-se um precipitado branco **C** que após filtragem, lavagem e secagem pesa 20,35 g. O filtrado é essencialmente neutro e por reação com uma solução acidificada de KI fica castanho. Quando o filtrado é aquecido à ebulição, evapora sem deixar qualquer resíduo.

O sólido branco **D** pode ser preparado por aquecimento de **A** na ausência de ar. A reação exotérmica de **D** com água origina uma solução incolor. Esta solução, se guardada num frasco aberto, origina a precipitação lenta de um sólido branco **E** e libera água. Com prolongada exposição ao ar e à temperatura ambiente o sólido **D** é também transformado no sólido **E**. Contudo, o aquecimento de **D** na presença de ar a 500 °C produz uma substância branca **F** diferente, que é muito pouco solúvel em água e cuja massa obtida, quando a mesma quantidade de **D** é usada, é apenas 85,8% da que é obtida na formação do **E**. O tratamento de **F** com uma solução acidificada de KI origina uma solução de cor castanha.

O composto **E** pode ser convertido de volta ao composto **D**, mas, o aquecimento a temperaturas acima dos 1400 °C é necessário para esse propósito. A reação de **B** com **D** em água forma o precipitado **C** e é acompanhada de cheiro característico.

- a) Escreva as fórmulas das substâncias **A - F**

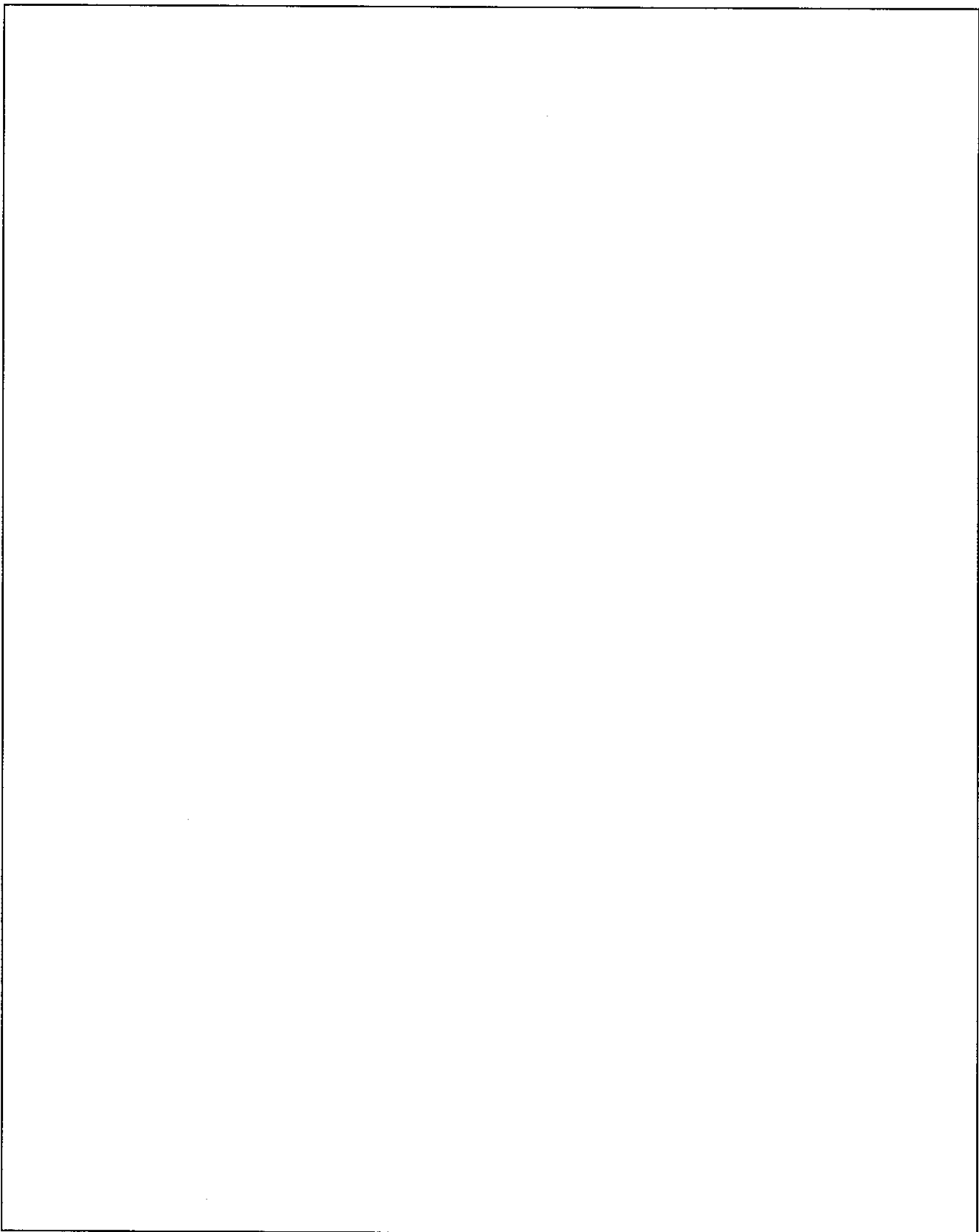
A	B	C
D	E	F

- b) Escreva as equações químicas balanceadas para todas as reações mencionadas. (Não é necessário escrever a equação química da decomposição térmica de **B**)

Equações:

Nome:

Code: BRA-



Problema 6**7% do total**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Total 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Um precipitado sólido fino, esverdeado, pode ser observado quando cloro gasoso é borbulhado em água próximo de seu ponto de congelamento. Precipitados semelhantes são formados com outros gases tais como metano e gases nobres. Estes materiais são interessantes porque grandes quantidades dos chamados metano-hidratos são prováveis de existir na natureza (em quantidades comparáveis com outros depósitos de gás natural).

Todos estes precipitados têm estruturas relacionadas. As moléculas de água logo acima de seu ponto de congelamento formam uma estrutura unindo-se por ligações de hidrogênio. As moléculas de gases estabilizam esta estrutura (*framework*) ocupando suas maiores cavidades formando clatratos.

Os cristais de clatratos de cloro e metano têm a mesma estrutura. Suas características principais são dodecaedros formados a partir de 20 moléculas de água. A célula unitária do cristal pode ser considerada como um arranjo cúbico de corpo centrado construído a partir destes dodecaedros que são objetos quase esféricos. Os dodecaedros são conectados através de moléculas de água adicionais localizadas nas faces da célula unitária. Duas moléculas de água são encontradas em cada face da célula unitária. A célula unitária tem uma aresta medindo 1,182 nm.

Existem dois tipos de cavidades nesta estrutura. Uma é o espaço interno no dodecaedro (A). Estes espaços são menores que os outros tipos de espaços vazios (B), dos quais, existem 6 para cada célula unitária.

a) Quantas cavidades do tipo A podem ser encontradas em uma célula unitária?

b) Quantas moléculas de água existem em uma célula unitária?

c) Se todas as cavidades contêm uma molécula hospedada, qual a razão entre o número de moléculas de água e o número de moléculas hospedadas?

Nome:

Code: BRA-

- d) Metano-hidrato é formado com a estrutura em c) a temperaturas entre 0-10 °C. Qual a densidade do clatrato?

Densidade:

- e) A densidade do hidrato de cloro é 1,26 g/cm³. Qual a razão do número de moléculas de água e o número de moléculas hospedadas no cristal?

Razão:

Quais cavidades serão mais provavelmente preenchidas em um cristal perfeito de hidrato de cloro? Assinale uma ou mais opções.

- Algumas A Algumas B Todas A Todas B

Os raios covalentes refletem as distâncias atômicas quando os átomos estão covalentemente ligados. Os raios de van der Waals ou *nonbonded radii* dão uma medida do tamanho do átomo quando os átomos não estão covalentemente ligados. (modelo de esfera rígida).

Átomo	Raio covalente (pm)	<i>Nonbonded radius</i> (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

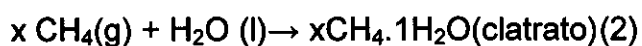
Nome:

Code: BRA-

f) Baseado nos raios covalente e nos *nonbonded radii* destes átomos estime, quando possível, os limites superior e inferior para os raios médios das cavidades. Mostre suas razões.

$< r(A) <$	$< r(B) <$
------------	------------

Considere os seguintes processos



g) Quais são os sinais das seguintes quantidades molares referentes a estas reações, na direção dada, a 4 °C? Preencha o quadro com -, 0 ou +.

	sinal
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Problema 7**8% do total**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Total 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

The ion ditionato ($S_2O_6^{2-}$) é um íon inorgânico quase inerte. Ele pode ser preparado borbulhando continuamente dióxido de enxofre em água gelada à qual dióxido de manganês é adicionado em pequenas quantidades. Íons ditionato e sulfato são formados nestas circunstâncias.

- a) Escreva as equações químicas balanceadas para as duas reações.

Após o término da reação, $Ba(OH)_2$ é adicionado à mistura até que os íons sulfato estejam completamente precipitados. Em seguida Na_2CO_3 é adicionado.

- b) Escreva a equação química balanceada para a reação que ocorre quando o Na_2CO_3 é adicionado.

Ditionato de sódio é cristalizado por evaporação de parte do solvente. Os cristais obtidos dissolvem-se prontamente em água e não formam um precipitado com a solução de $BaCl_2$. Quando o sólido é aquecido e mantido a $130\text{ }^\circ\text{C}$, 14,88 % da massa é perdida. O pó branco resultante dissolve em água e não forma um precipitado com a solução de $BaCl_2$. Quando outra amostra dos cristais originais é deixada a $300\text{ }^\circ\text{C}$, por algumas horas, 41,34 % da massa é perdida. O pó branco resultante dissolve em água e forma um precipitado branco com a solução de $BaCl_2$.

- c) Dê a composição dos cristais preparados e escreva as equações balanceadas para os dois processos que ocorrem durante o aquecimento.

Fórmula:

Equação ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Equação ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Nome:

Code: BRA-

Embora o íon ditionato seja, termodinamicamente, um razoável reagente redutor ele não reage com oxidantes, em solução à temperatura ambiente. A 75 °C, entretanto, ele pode ser oxidado em soluções ácidas. Uma série de experimentos cinéticos foram realizados, usando o bromo como oxidante.

d) Escreva a equação química balanceada para a reação entre bromo e íon ditionato.

As velocidades iniciais (v_0) da reação foram determinadas em uma série de experimentos a 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Determine a ordem da reação em relação ao Br₂, ao H⁺ e ao S₂O₆²⁻; a equação da velocidade experimental e o valor e a unidade da constante de velocidade.

Ordem de reação para o Br₂:

para o H⁺:

para o S₂O₆²⁻:

Equação experimental da velocidade:

k :

Nome:

Code: BRA-

Em experimentos semelhantes, cloro, íon bromato, peróxido de hidrogênio e íon cromato têm sido utilizados como agentes oxidantes a 75 °C. As equações de velocidade para estes processos são análogas àquela observada com o bromo. As unidades de todas as constantes de velocidade são as mesmas e os valores são $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Os experimentos foram realizados em soluções ácidas de ditionato de sódio, sem qualquer agente oxidante. Quando os processos foram acompanhados por espectrofotometria no UV, o lento aparecimento de uma nova banda de absorção em torno de 275 nm, foi observado. Embora o íon hidrogeno-sulfato seja um produto detectável dessa reação, ele não absorve qualquer luz acima de 200 nm.

- f) Dê a fórmula das espécies principais que causam a nova banda de absorção e escreva a equação química balanceada da reação que ocorre na ausência de oxidantes.

Espécies:

Reação:

Um experimento foi realizado para acompanhar a absorbância em 275 nm, com concentrações iniciais: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, e a temperatura foi de 75 °C. Uma curva cinética de pseudo primeira ordem foi encontrada com uma meia-vida de 10 horas e 45 minutos.

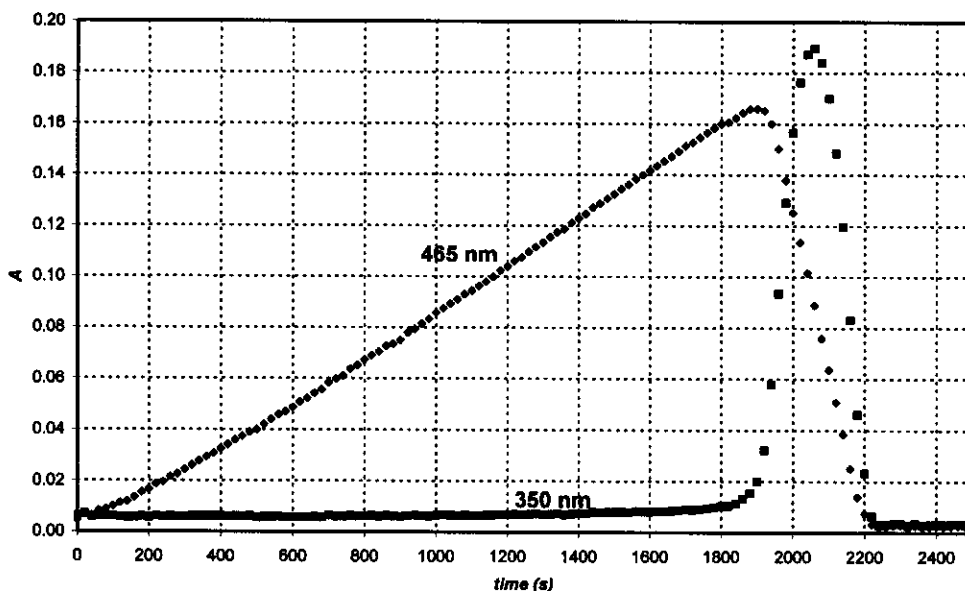
- g) Calcule a constante de velocidade da reação.

k:

Sugira uma equação química balanceada para a etapa determinante da velocidade das reações que usaram agente oxidante.

Etapa determinante da velocidade:

Quando o íon periodato (o qual está presente como H_4IO_6^- , na solução aquosa) foi usado como um oxidante para o íon ditionato, as duas curvas cinéticas desenhadas no gráfico foram obtidas a 75 °C, no mesmo experimento, em dois diferentes comprimentos de onda. As concentrações iniciais foram $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. A 465 nm, somente I_2 absorve e seu coeficiente de absorção molar é $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 350 nm, somente I_3^- absorve e seu coeficiente de absorção molar é $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. O comprimento do caminho óptico foi de 0,874 cm.



- h) Escreva as equações químicas balanceadas para as reações que ocorrem na região onde a absorvância em 465 nm aumenta, e na região onde a absorvância em 465 nm diminui.

Aumenta:

Diminui:

Calcule o tempo esperado para a absorção máxima da curva cinética medida em 465 nm.

t_{\max} :

Estime a razão das inclinações nas regiões de aumento e de diminuição da curva cinética medida em 465 nm.

Razão da inclinação:

Problema 8

7 % do total

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Total 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

A senhorita Z foi uma estudante brilhante, cujo projeto de pesquisa foi medir a complexação de íons lantanídios(III) com os ligantes complexantes mais recentemente projetados. Um dia ela monitorou, em um espectrofotômetro, a absorção no UV-vis da complexação do Ce(III) com um ligante particularmente fraco complexante. Ela notou que algumas pequenas bolhas eram formadas na célula fechada, ao final de 12 horas de experimento. Logo ela concluiu que a presença do ligante não era necessária para observar a formação de bolhas e continuou seu experimento com uma solução de CeCl_3 acidificada. A formação de bolhas nunca ocorreu quando ela deixava a solução no espectrofotômetro sem ligar o instrumento. Em seguida a senhorita Z usou um pequeno frasco de quartzo, no qual ela mergulhou um eletrodo seletivo de íon cloreto e retirou regularmente amostras para medidas espectrofotométricas. Ela calibrou o eletrodo seletivo de íon cloreto usando duas diferentes soluções NaCl e obteve os seguintes resultados:

c_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Dê a fórmula para calcular a concentração de íon cloreto em uma amostra desconhecida baseada na leitura da voltagem do eletrodo (E).

[Cl⁻] =

A senhorita Z também determinou o coeficiente de absorção molar para o Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 295 nm e, como uma precaução, também para o Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Dê a fórmula para calcular a concentração de Ce^{3+} numa absorbância lida a 295 nm (A) medida em uma solução contendo CeCl_3 (caminho da luz na cubeta: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

A senhorita Z preparou uma solução que continha $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ e $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, e começou seu experimento ligando uma lâmpada de quartzo. HCl não absorve em 295 nm.

- c) Quais eram as leituras esperadas para a absorbância inicial e para a voltagem?

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

Nome:

Code: BRA-

Antes do experimento quantitativo a senhorita Z coletou, em uma solução de alaranjado de metila (indicador ácido-base e redox) cuidadosamente neutralizada, o gás formado. Embora ela tenha visto bolhas através da solução a cor não mudou ou enfraqueceu mesmo após um dia.

- d) Dê a fórmula de dois gases, formados por elementos existentes na amostra irradiada (iluminada), que podem não estar presente dado o resultado do experimento.

Durante seu experimento quantitativo ela registrou regularmente os valores de absorvância e voltagem. A incerteza das medidas espectrofotométricas é $\pm 0,002$ e a precisão das medidas de voltagem é $\pm 0,3$ mV.

tempo (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Estime a velocidade média de mudança na concentração de Ce^{3+} , Cl^- , e H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

No dia seguinte, a senhorita. Z usou um feixe de luz monocromática intensa (254 nm) com uma intensidade de 0,0500 W. Ela passou esta luz através de um fotorreator de quartzo de 5 cm de comprimento cheio com a mesma solução de CeCl_3 ácida que ela usou antes. Ela mediu o coeficiente de absorção molar para o Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em 254 nm.

- f) Qual a porcentagem de luz absorvida neste experimento?

O equipamento permitiu que ela deixasse o gás passar primeiramente através de um tubo secante que removeu traços de vapor d'água antes de ser levado para dentro de um recipiente fechado, cujo volume era de 68 cm^3 . O recipiente era equipado com um manômetro de alta precisão e um ignitor. Ela primeiro encheu o recipiente com argônio

Nome:

Code: BRA-

seco a uma pressão de 102165 Pa e em seguida ligou a lâmpada. Em 18,00 horas, a pressão atingiu 114075 Pa. A temperatura do equipamento era de 22,0 °C.

g) Estime a quantidade de gás coletado no recipiente.

n_{gas} :

Neste ponto, a senhorita Z desligou a lâmpada e pressionou o botão de ignição. Quando a temperatura do recipiente caiu para a temperatura inicial, a pressão final era de 104740 Pa.

Sugira a(s) fórmula(s) do(s) gas(es) formado(s) e coletado(s), e dê a equação balanceada para a reação química original que ocorreu sob iluminação (irradiação).

Gas(es):

Reação:

h) Qual deveria ser a pressão final após a ignição se o recipiente fosse preenchido (*filled*) por 24 horas antes da ignição?

$p =$

i) Estime o rendimento quântico do produto formado na solução de Ce(III).

Rendimento quântico:

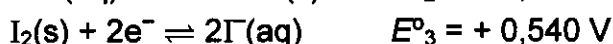
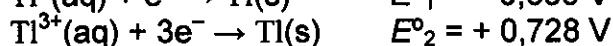
Problema 9

6 % do total

9a	9b	9c	9d	Total 9
12	21	15	9	57

O tálio existe em dois diferentes estados de oxidação: Tl^+ and Tl^{3+} . Íons iodeto podem combinar-se com iodo para formar íons tri-iodeto (I_3^-) em solução aquosa.

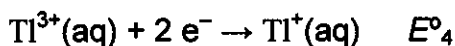
Os potenciais padrões redox para algumas reações relevantes são:



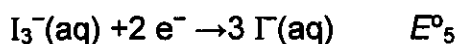
A constante de equilíbrio para a reação $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ é $K_1 = 0,459$.

Use $T=25^\circ\text{C}$ neste problema.

a) Calcule o potencial redox para as seguintes reações:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Escreva as fórmulas empíricas de todos os compostos neutros, teoricamente possíveis, que contenham um íon tálio e qualquer número de íons iodeto e/ou tri-iodeto como ânion(s).

Há uma fórmula empírica que pode corresponder a dois compostos diferentes. Qual é essa fórmula?

Baseado nos potenciais padrões redox, qual dos dois isômeros mencionados no item anterior é mais estável em condições padrões? Escreva a equação química para a isomerização do outro isômero de iodeto de tálio.

Mais estável:

Isomerização:

A formação de complexo pode deslocar este equilíbrio. A constante de formação cumulativa de complexo para a reação $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ é $\beta_4 = 10^{35,7}$

- c) Escreva a reação que ocorre quando a solução do isômero mais estável do iodeto de tálio é tratada com um excesso de KI. Calcule a constante de equilíbrio para esta reação.

Reação:

K_2 :

Se a solução do isômero mais estável é tratada com um reagente fortemente básico a formação de um precipitado preto pode ser observada. Após a remoção do conteúdo de água do precipitado, o material remanescente contém 89,5% tálio (em massa).

- d) Qual é a fórmula empírica deste composto? Mostre os seus cálculos. Escreva uma equação balanceada para a sua formação.

Nome:

Code: BRA-

Fórmula :

Equação: