

40th International
Chemistry Olympiad

Exame teórico

17 Julho 2008

Budapeste, Hungria

Instruções

- Escreva o seu nome e código em todas as folhas.
- Tem 5 horas para resolver o exame. Comece apenas quando for dada a ordem de iniciar (START).
- Utilize apenas a esferográfica 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 folhas de rascunho.
- Sempre que necessário escreva os cálculos intermédios nos espaços apropriados. Se só apresentar o resultado final nos problemas, não terá qualquer pontuação por isso.
- Quando terminar o exame deve colocá-lo no envelope fornecido. Não feche o envelope.
- Deve parar imediatamente o que está a fazer quando a ordem de parar (STOP) for dada. Um atraso superior a 3 minutos no cumprimento desta ordem origina 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 clarificação pode solicitá-la.

Constantes e Fórmulas

Número de Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Equação dos gases perfeitos:	$pV = nRT$
Constante dos Gases perfeitos:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	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:	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$	Equação de Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Velocidade da luz:	$C = 3,000 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energia de um fóton:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
O Zero Celsius na escala de temperatura:	273,15 K	Lei de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$

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 a massa atómica relativa

1 H 1.008																	2 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	Problema 1
4	2	8	8	22

O rótulo do frasco, contendo uma solução aquosa diluída de um ácido, ficou estragado. Apenas a concentração está legível. Atendendo a que um medidor de pH se encontrava próximo, foi confirmado que a concentração do ião hidrogénio na solução é igual ao valor que está no rótulo.

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

--	--	--	--

- b) Será possível que a solução aquosa diluída contida no frasco seja 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: _____

Código: POR-_____

c) Será possível que a solução aquosa diluída contida no frasco seja 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: _____

Código: POR-_____

- d) Será possível que a solução aquosa diluída contida no frasco seja de EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético)? Utilize as aproximações que considerar 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:

Nome: _____

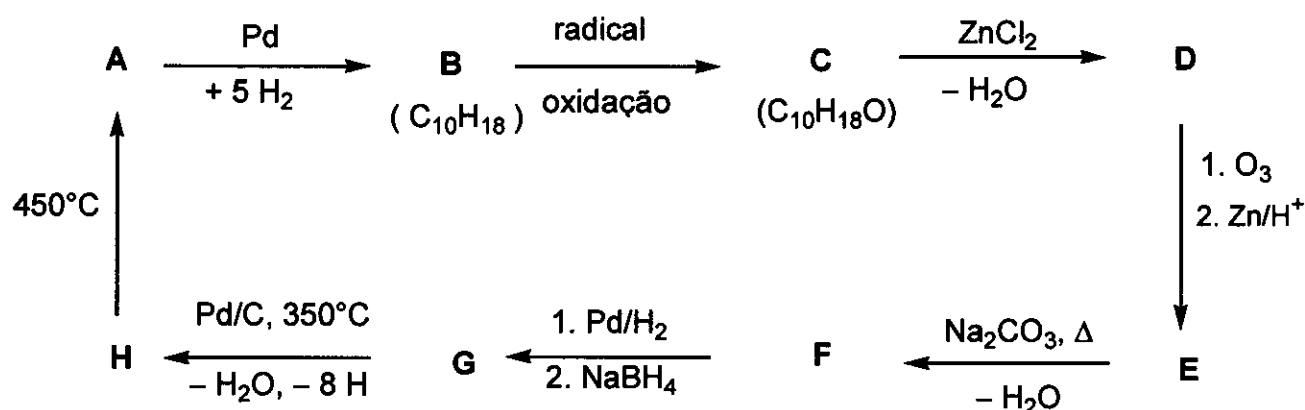
Código: POR-____

Problema 2

7% do total

Problema 2
18

Desenhe a estrutura dos compostos **A** a **H** (sem se preocupar com a estereoquímica), tendo em conta a informação dada no seguinte esquema reaccional:



Dados:

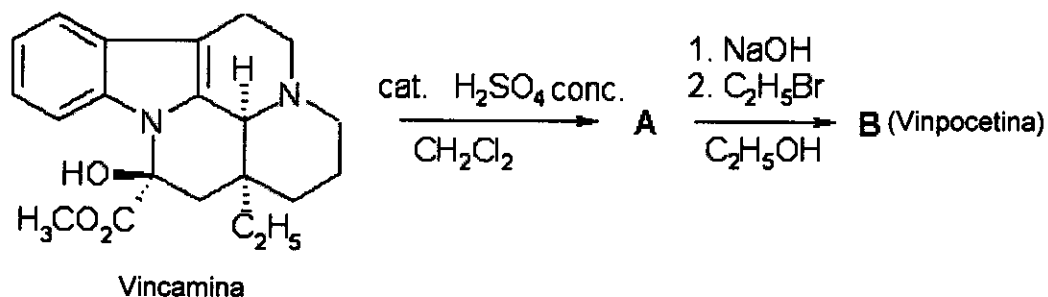
- **A** é um conhecido hidrocarboneto aromático.
- Uma solução de **C** em hexano reage com sódio (observa-se a libertação de um gás), mas **C** não reage com o ácido crómico.
- Os espectros de RMN de ^{13}C mostram que **D** e **E** contêm apenas dois tipos de grupos CH_2 .
- Quando uma solução de **E**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

A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3**6% do total**

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

A Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) é um dos medicamentos desenvolvidos na Hungria que apresenta um maior volume de vendas. 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 passos descritos no esquema.



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

- A composição elemental de A é: C 74,97%, H 7,19%, N 8,33%, O 9,55%.
- B apresenta mais 3 estereoisómeros.

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

A	B

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

Nome: _____

Código: POR-_____

Dados:

- A acidez dos metabolitos formados diminui de acordo com a seguinte ordem $C \gg E \gg D$. O metabolito **F** não contém qualquer hidrogénio ácido.
- **C** e **E** apresentam, cada um, mais 3 estereoisómeros, enquanto **D** e **F** apresentam, cada um, mais 7 estereoisómeros.
- **F** é um zwitterião pentacíclico e apresenta a mesma análise elemental que o metabolito **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 reacção electrofílica.
- A formação de **D** a partir de **B** é uma transformação simultaneamente régio- e estereosselectiva.

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

C	D
E	F

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

Nome: _____

Código: POR-_____

Problema 4

6% do total

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

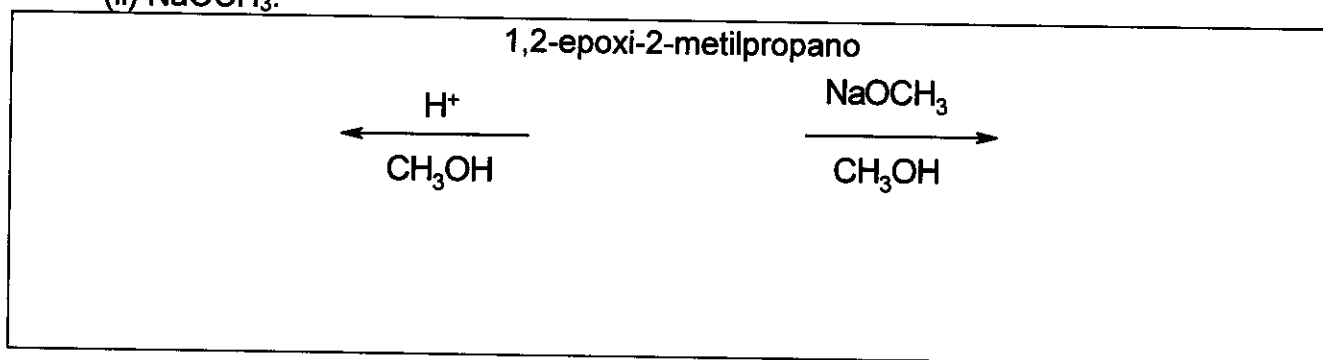
A transformação mais comum dos oxiranos (epóxidos) é a abertura do anel. Esta pode ser efectuada em diferentes condições reaccionais.

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

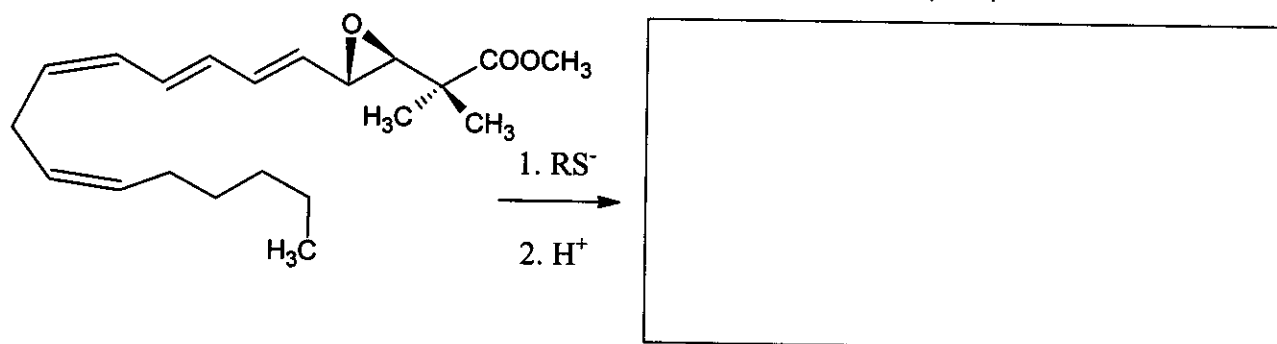
Por catálise básica, a ligação C-O estericamente menos impedida é a que é quebrada.

Tenha em conta, durante a resolução do problema, a estereoquímica dos compostos. Para desenhar a estereoquímica das ligações utilize apenas os símbolos de ligação "—", "....." e "——".

- a) Desenhe a estrutura do reagente e dos produtos maioritários resultantes da reacção do 1,2-epoxi-2-metilpropano (2,2-dimetil-oxirano) com metanol, a baixa temperatura, catalisada por:
- ácido sulfúrico
 - NaOCH₃.



- b) Desenhe a estrutura do produto predominante da reacção de abertura do anel de epóxido, do derivado do leucotrieno, com um anião tiolato (RS⁻).



Nome: _____

Código: POR-_____

Diferentes aluminossilicatos porosos **acídicos** podem ser usados como catalisadores nas transformações de alquilepóxidos. Em conjunto com a abertura do anel, ocorre a ciclo-dimerização, originando derivados de 1,4-dioxano (anéis saturados de seis lados contendo dois átomos de oxigénio nas posições 1,4), sendo que nestas condições é a reacção predominante.

- c) Desenhe a(s) estrutura(s) do derivado de 1,4-dioxano mais provável quando é usado o (S)-1,2-epoxipropano [(S)-2-metiloxirano] como reagente. Apresente também a estrutura do reagente.

(S)-1,2-epoxipropano

produto

- d) Desenhe a(s) estrutura(s) do derivado de 1,4-dioxano quando é usado o (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano [(R)-2-etil-2-metiloxirano] como reagente. Apresente também a estrutura do reagente.

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

- e) Desenhe a(s) estrutura(s) do derivado de 1,4-dioxano quando esta reacção é efectuada com a mistura racémica do 1,2-epoxi-2-metilbutano (2-etil-2-metiloxirano) como reagente.

Problema 5**7% do total**

5a	5b	Problema 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 a uma solução aquosa contendo 20,00 g de **A** (que é ligeiramente básica, $\text{pH} \approx 8,5-9$) é adicionada uma solução aquosa contendo 11,52 g de **B** (que é ligeiramente ácida, $\text{pH} \approx 4,5-5$), forma-se um precipitado branco **C** que após filtração, lavagem e secagem pesa 20,35 g. A água-mãe de **C** é praticamente neutra e por adição de uma solução ácida de KI fica castanha. Quando a água-mãe de **C** é aquecida à ebulição, evapora sem deixar qualquer resíduo.

O sólido branco **D** pode ser preparado por aquecimento de **A** na ausência de ar. A reacção exotérmica de **D** com água origina uma solução incolor. Esta solução, se guardada num recipiente aberto origina a precipitação lenta de um sólido branco **E** e liberta água.

Com prolongada exposição ao ar e à temperatura ambiente, o sólido **D** é também transformado no sólido **E**. Contudo, o aquecimento de **D** a 500 °C, na presença de ar, 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 ácida de KI origina uma solução de cor castanha.

O composto **E** pode ser de novo convertido no composto **D**, mas por aquecimento a temperaturas acima dos 1400 °C. A reacção de **B** com **D** em água forma o precipitado **C** e é acompanhada de cheiro característico.

a) Escreva a fórmula química das substâncias A a F

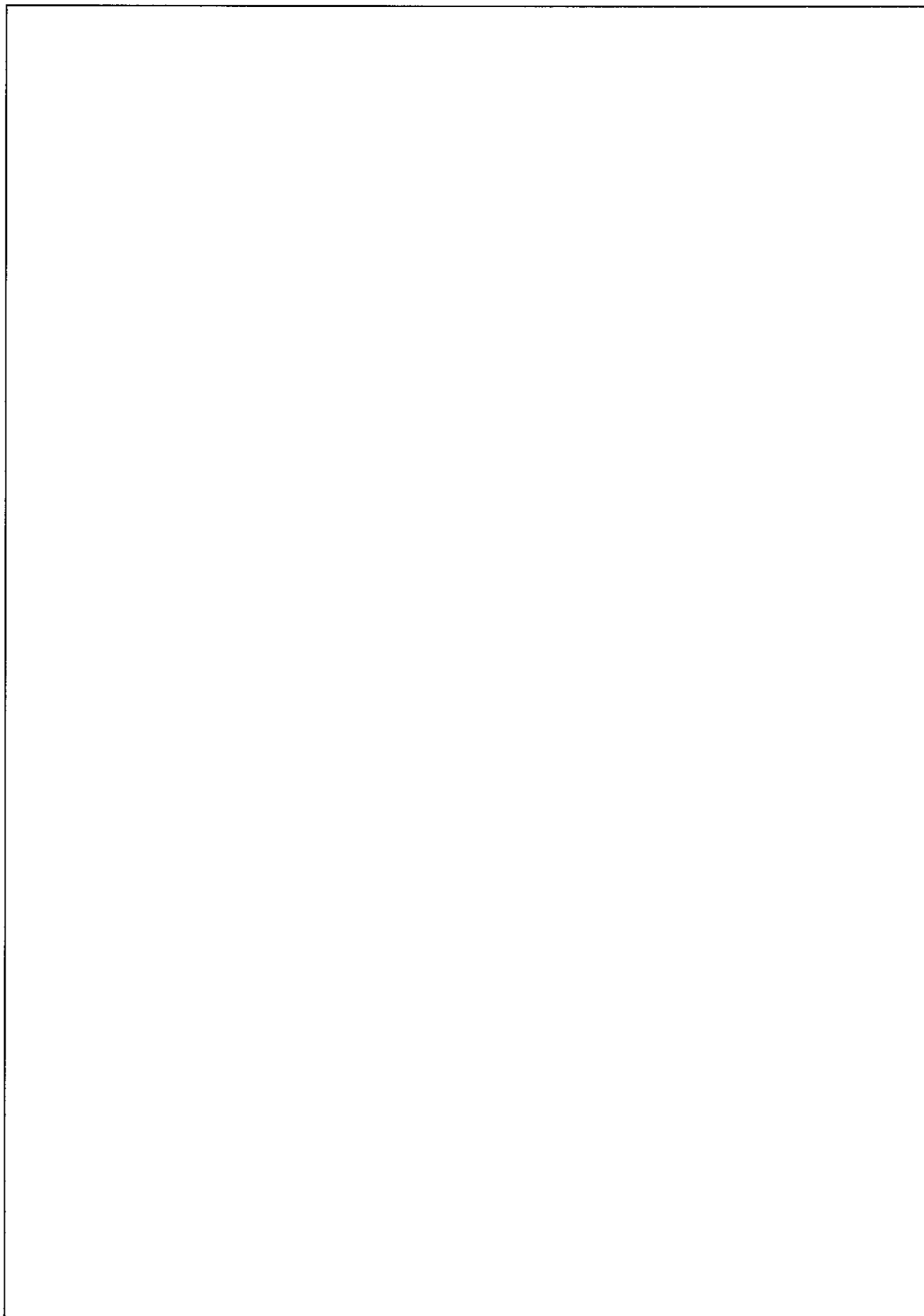
A	B	C
D	E	F

b) Escreva as equações químicas, devidamente acertadas, para todas as reacções referidas. (Não é necessário escrever a equação química da decomposição térmica de **B**).

Equações:

Nome:

Código: POR-____



Nome: _____

Código: POR-____

Problema 6

7% do total

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

Um precipitado, fino e esverdeado, pode ser observado quando cloro gasoso é borbulhado em água a uma temperatura próxima de seu ponto de congelamento. Precipitados semelhantes são formados com outros gases, como por exemplo, gases nobres e metano. Estes materiais revestem-se de grande interesse, uma vez que é suposto existirem na natureza grandes quantidades destes metano-hidratos (quantidades comparáveis aos depósitos de gás natural).

Todos estes precipitados apresentam estruturas semelhantes. As moléculas de água próximo do seu ponto de congelamento formam uma estrutura com ligações por pontes de hidrogénio. As moléculas de gases estabilizam esta estrutura ocupando as cavidades maiores na estrutura da água, formando clatratos.

Os cristais dos clatratos de cloro e metano têm a mesma estrutura cuja característica principal é serem dodecaedros formados a partir de 20 moléculas de água. A célula unitária do cristal pode ser considerada um arranjo cúbico de corpo centrado construído a partir destes dodecaedros, que são objectos quase esféricos. Os dodecaedros estão ligados através de outras moléculas de água localizadas nas faces da célula unitária. Duas moléculas de água podem ser encontradas em cada face da célula unitária. A célula unitária apresenta uma aresta que mede 1,182 nm.

Nesta estrutura, em cada célula unitária existem dois tipos de cavidades. Uma é o espaço interno no dodecaedro (A), que é menor do que os 6 restantes espaços vazios (B).

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

b) Quantas moléculas de água existem numa célula unitária?

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

d) O metano-hidrato formado apresenta, a temperaturas entre 0-10 °C, uma estrutura como a indicada em c). Calcule a densidade do clatrato.

Nome:

Código: POR-____

Densidade:

- e) A densidade do cloro-hidrato é $1,26 \text{ g/cm}^3$. Qual a razão entre o número de moléculas de água e o número de moléculas hóspede no cristal?

Razão:

Quais as cavidades que serão preferencialmente ocupadas num cristal de cloro-hidrato perfeito? Assinale uma ou mais opções.

- Algumas A Algumas B Todas A Todas B

Os raios covalentes correspondem às distâncias atômicas quando os átomos estão ligados covalentemente. Os raios de átomos não ligados ou de Van der Waals dão uma medida do tamanho do átomo, quando estes não estão envolvidos em ligações covalentes (modelo de esfera rígida).

Átomo	Raio covalente (pm)	raios de átomos não ligados (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

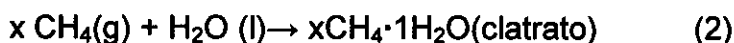
Nome: _____

Código: POR-_____

f) Tendo por base os raios covalentes e os raios de átomos não ligados estime, tanto quanto possível, os limites superior e inferior para o raio médio das cavidades. Apresente o seu raciocínio.

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

Considere os seguintes processos



g) Quais são os sinais das seguintes quantidades molares, a 4 °C, referentes às reacções que ocorrem no sentido apresentado? 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	Problema 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

O ião ditionato ($S_2O_6^{2-}$) é um ião inorgânico quase inerte. Pode ser preparado borbulhando continuamente dióxido de enxofre em água gelada à qual foi previamente adicionada uma pequena quantidade de dióxido de manganês. Nestas condições, além dos iões de ditionato podem ser formados também iões sulfato.

- a) Escreva as equações químicas, devidamente acertadas, que traduzem as duas reacções.

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

- b) Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reacção que ocorre quando o Na_2CO_3 é adicionado.

O ditionato de sódio é cristalizado por evaporação de parte do solvente. Os cristais obtidos são solúveis em água e não formam precipitado com a adição de uma solução de $BaCl_2$.

Quando os cristais originais são aquecidos e mantidos a $130\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se uma perda de massa de 14,88 %. O pó branco resultante dissolve-se em água e não forma precipitado com a adição de uma solução de $BaCl_2$.

Quando outra amostra dos cristais originais é aquecida a $300\text{ }^\circ\text{C}$, durante algumas horas, observa-se uma perda de massa de 41,34 %. O pó branco resultante dissolve-se em água e forma um precipitado branco com a adição de uma solução de $BaCl_2$.

- c) Apresente a composição dos cristais originais preparados e escreva as equações químicas, devidamente acertadas, que traduzem os dois processos que ocorrem durante o aquecimento.

Fórmula:

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

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

Nome: _____

Código: POR-_____

Embora o ião ditionato seja, termodinamicamente, um agente redutor razoável, não reage com oxidantes, em solução e à temperatura ambiente. Contudo, a 75 °C e em soluções ácidas, pode ser facilmente oxidado. Foram realizadas um conjunto de experiências cinéticas, utilizando o bromo como agente oxidante.

- d) Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reacção entre bromo e ião ditionato a 75 °C.

As velocidades iniciais de reacção (v_0) foram determinadas experimentalmente 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 reacção em relação ao Br_2 , H^+ e $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, a equação da velocidade experimental, e o valor e unidades da constante de velocidade.

Ordem de reacção para o Br_2 : _____ H^+ : _____ $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$: _____

Equação experimental da velocidade:

k :

Nome: _____

Código: POR-_____

Em experiências semelhantes, realizadas a 75 °C, e utilizando cloro, ião bromato, peróxido de hidrogénio e ião cromato como agentes oxidantes as equações de velocidade determinadas para estes processos são análogas à observada para o bromo. As unidades de todas as constantes de velocidade são as mesmas, e os valores encontrados são $2,53 \times 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \times 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \times 10^{-5}$ (H_2O_2), e $2,54 \times 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Foram também realizadas experiências com soluções ácidas de ditionato de sódio e sem adição de qualquer agente oxidante. Os processos foram acompanhados por espectrofotometria de UV e observou-se o lento aparecimento de uma nova banda de absorção em torno de 275 nm. Embora o ião hidrogenossulfato seja um produto da reacção detectável, não absorve qualquer radiação acima dos 200 nm.

- f) Apresente a fórmula química das espécies responsáveis pelo aparecimento da nova banda de absorção e escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reacção que ocorre na ausência de agente oxidante.

Espécies:

Reacção:

Foi realizada uma experiência, à temperatura de 75 °C, com objectivo de seguir a absorvência a 275 nm, utilizando como concentrações iniciais: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$. Foi encontrada uma curva que sugere uma cinética de primeira ordem e com um tempo de meia-vida de 10 horas e 45 minutos.

- g) Calcule a constante de velocidade da reacção.

k:

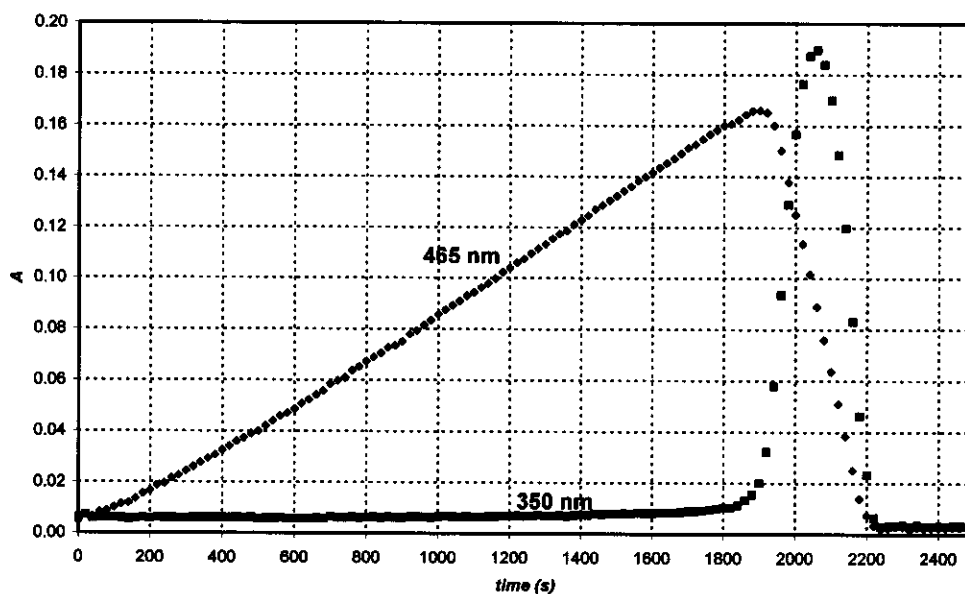
Sugira a equação química, devidamente acertada, que traduz o passo determinante da velocidade da reacção, quando foi utilizado agente oxidante.

Passo determinante da velocidade da reacção:

Quando foi efectuada uma experiência semelhante, a 75 °C e com medições simultâneas a dois comprimentos de onda diferentes, utilizando o ião periodato (o qual está presente como H_4IO_6^- , em solução aquosa) como oxidante do ião ditionato, foram obtidas as duas curvas cinéticas desenhadas no gráfico. As concentrações iniciais foram $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. A 465 nm, somente I_2 absorve e o seu coeficiente de absorção molar é de $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 350 nm, somente o ião I_3^- absorve e o seu coeficiente de absorção molar é de $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. O comprimento da célula utilizada foi de 0,874 cm.

Nome: _____

Código: POR- _____



h) Escreva as equações químicas, devidamente acertadas, que traduzem as reacções que ocorrem e que são responsáveis pelo aumento e pela diminuição da absorvência a 465 nm.

Aumenta:

Diminui:

Calcule o tempo necessário para atingir a absorção máxima na curva cinética a 465 nm.

t_{\max} :

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

Razão da inclinação:

Nome: _____

Código: POR-_____

Problema 8**7 % do total**

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

A senhora Z foi uma estudante, cujo projecto de investigação consistiu em determinar a complexação de iões lantanídios(III) com novos ligandos. Um dia ao seguir por espectrofotometria de UV-vis, a variação da absorção do complexo de Ce(III) com um ligando particularmente fraco, notou ao fim de 12 horas de experiência o aparecimento de algumas bolhas que se formaram na célula fechada. Rapidamente, concluiu que a presença do ligando não era necessária para observar a formação de bolhas e continuou a sua experiência com uma solução de CeCl_3 acidificada. A libertação de bolhas nunca foi observada quando ela deixava a solução no espectrofotómetro desligado. A seguir a senhora Z usou um pequeno frasco de quartzo, no qual mergulhou um eléctrodo selectivo de iões cloreto e retirou regularmente amostras para efectuar medições espectrofotométricas. Ela calibrou o eléctrodo selectivo de iões cloreto usando duas soluções diferentes NaCl e obteve os seguintes resultados:

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

- a) Apresente a fórmula a utilizar para calcular a concentração de ião cloreto na amostra desconhecida, partindo da leitura da voltagem do eléctrodo (E).

$[\text{Cl}^-] =$

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

- b) Escreva a fórmula a utilizar para calcular a concentração do ião Ce^{3+} com a absorvência (A) lida a 295 nm e medida numa solução contendo CeCl_3 (comprimento da célula: 1,000 cm).

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

A senhora Z preparou uma solução contendo $0,0100 \text{ mol/dm}^3 \text{ CeCl}_3$ e $0,1050 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$, e iniciou a sua experiência ligando uma lâmpada de quartzo. O HCl não absorve a 295 nm.

- c) Quais seriam as leituras de absorvência e voltagem iniciais esperadas?

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

 $E =$

Nome: _____

Código: POR-_____

Antes da realização da experiência quantitativa, a senhora Z recolheu cuidadosamente, para uma solução neutra de alaranjado de metilo (indicador ácido-base e de oxidação-redução), o gás formado. Embora tenha confirmado a libertação de bolhas na solução, a cor desta não mudou ou enfraqueceu, resultado que se manteve no dia seguinte.

- d) Apresente a fórmula química de dois gases, que incluam os elementos existentes na amostra irradiada mas que poderão não estar presentes atendendo aos resultados experimentais obtidos.

Durante a realização da experiência quantitativa a senhora Z registou regularmente os valores de absorvência e de voltagem. A incerteza das medidas espectrofotométricas é de $\pm 0,002$ 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 da mudança na concentração dos iões Ce^{3+} , Cl^- , e H^+ .

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

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

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

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

- f) Qual a percentagem de luz absorvida neste passo da experiência?

O equipamento utilizado permitiu que ela fizesse passar o gás, através de um tubo de secagem para remover vestígios de vapor de água, para dentro de um recipiente fechado e cujo volume era de 68 cm^3 . O recipiente estava equipado com um manómetro de alta precisão e um sistema de ignição. Primeiro encheu o recipiente com Árgon seco a uma

Nome: _____

Código: POR-_____

pressão de 102165 Pa e em seguida ligou a lâmpada. Ao fim de 18 horas, a pressão atingiu os 114075 Pa. A temperatura do equipamento era de 22,0 °C.

g) Estime a quantidade de gás recolhido no recipiente.

$n_{\text{gás}}$:

Neste ponto, a senhora Z desligou a lâmpada e carregou no 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) gás(es) formado(s) e recolhido(s). Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a reacção química que ocorreu sob irradiação.

Gás(es):

Reacção:

h) Qual deveria ser a pressão final após a ignição se o recipiente estivesse estado a ser cheio durante 24 horas antes da ignição?

$p =$

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

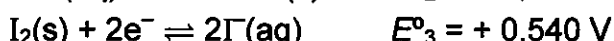
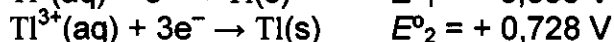
Rendimento quântico:

Problema 9**6 % do total**

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

O Tálcio existe em dois estados de oxidação diferentes: Tl^+ e Tl^{3+} . Os iões iodeto podem, em solução aquosa, combinar-se com iodo para formar iões tri-iodeto (I_3^-).

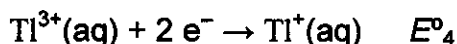
Os potenciais de redução padrão para algumas reacções relevantes são:



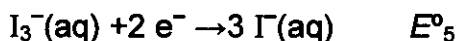
A constante de equilíbrio para a reacção $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

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

a) Calcule o potencial de redução para as seguintes reacções:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Escreva a fórmula empírica para todos os compostos neutros, mesmo que só possíveis teoricamente, que contenham um ião tálcio e um número qualquer de iões iodeto e/ou tri-iodeto como anião(ões).

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

Nome: _____

Código: POR-_____

Baseado nos potenciais padrão de redução, qual dos dois isómeros anteriormente mencionados é mais estável nas condições padrão? Escreva a equação química que traduz a isomerização do outro isómero de iodeto de tálio.

Mais estável:

Isomerização:

A formação de complexos pode deslocar este equilíbrio. A constante de formação cumulativa de complexo para a reacção $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ é $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Escreva a equação química da reacção que ocorre quando a solução do isómero de iodeto de tálio mais estável é tratada com um excesso de KI. Calcule a constante de equilíbrio desta reacção.

Reacção:

K_2 :

Se a solução do isómero mais estável for tratada com uma base forte, forma-se um precipitado preto. Após a remoção do conteúdo de água do precipitado, o material remanescente contém 89,5% de tálio (em massa).

- d) Qual é a fórmula empírica deste composto? Apresente os cálculos. Escreva a equação química, devidamente acertada, que traduz a sua formação.

Nome:

Código: POR-____

Fórmula :

Equação: