

III OLIMPIADA IBEROAMERICANA DE QUIMICA

Rio de Janeiro, outubro 1997

Prova Teórica

Outubro 19 a 26/10/97

Rio de Janeiro BRASIL

Problema Nº 1

O desenvolvimento de algumas reações, as chamadas oscilantes, ocorre em etapas: após soluções incolores serem misturadas, sem haver nenhum sinal da ocorrência de reação química, repentinamente a mistura torna-se colorida; depois de algum tempo decorrido, outra mudança acontece: a formação de um precipitado ou o descoramento da solução, indicando que a estabilidade foi atingida.

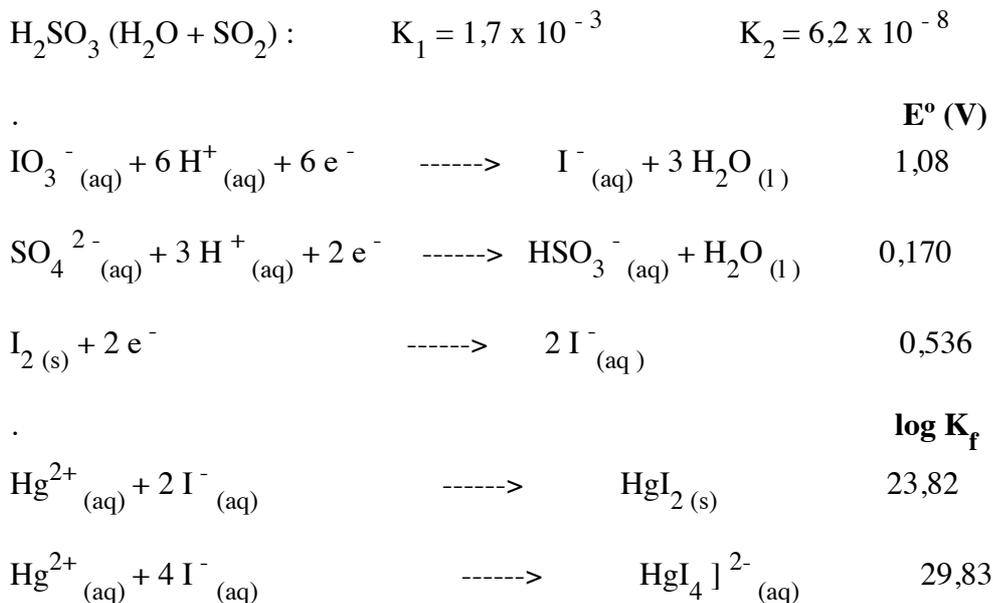
De um modo geral, três processos estão envolvidos nessas reações: o primeiro é a relativamente lenta formação de alguma espécie química intermediária; o segundo é o seu rápido consumo pelo reagente limitante, que, por sua vez é consumido no terceiro processo, no qual se produz uma mudança visível no meio reacional.

Com base nas concentrações dos reagentes, temperatura e pH podem acontecer algumas modificações, envolvendo novas etapas observáveis.

Considerando que soluções aquosas de : hidrogenossulfito de sódio, cloreto mercúrico, iodato de potássio e goma de amido são componentes da mistura inicial de uma reação oscilante, estabeleça:

1. a equação da reação espontânea que dá início ao processo químico na mistura inicial, indicando o valor da diferença de potencial;
2. a influência do pH da mistura inicial sobre a espontaneidade termodinâmica dessa reação;
3. a equação da reação que provoca a formação de precipitado laranja;
4. a associação das relações estequiométricas $\text{IO}_3^- / \text{Hg}^{2+} > 4$ e $\text{HSO}_3^- / \text{Hg}^{2+} > 12$ com a não formação do precipitado laranja;
5. a justificativa do fato de o complexo formado ser incolor;
6. o reagente limitante para a relação estequiométrica $\text{HSO}_3^- / \text{IO}_3^- < 1$ e a equação química da reação do reagente em excesso com um produto da reação inicial (item 1), que resultará no aparecimento de uma cor na solução;
7. a equação de formação do íon complexo que interage com um dos componentes da mistura inicial, sendo responsável pela cor azul da solução; propor sua estrutura eletrônica, indicando que modificação ocorre se houver um aumento da temperatura.

Dados:



Problema Nº 2

Importantes problemas de aplicação industrial, como a purificação eletroquímica de metais e a eletrodeposição, baseiam-se nas relações quantitativas que existem entre quantidade de carga elétrica e quantidade de matéria, expressas pelas leis de Faraday (1833 - 1834).

Os resultados apresentados na tabela abaixo foram obtidos para uma eletrodeposição de cobre e níquel em chapas de cobre (cátodos), utilizando-se um sistema de duas cubas eletrolíticas distintas **A** e **B**, ligadas em série, contendo ânodos constituídos pelo respectivo metal e as seguintes soluções: **cuba A** - solução acidulada de CuSO₄, e **cuba B** - solução levemente acidulada de NiSO₄, NH₄Cl e NiCl₂. As massas depositadas resultaram da passagem de uma corrente constante de 250 mA durante 30 minutos pelas cubas **A** e **B**.

	massa inicial (g)	massa final (g)	área do cátodo (cm ²)
peça cobreada CUBA A	6,5240	6,6761	10,8675
peça níquelada CUBA B	7,0741	7,2008	14,2350

Pede-se:

- a) as reações anódicas e catódicas que ocorrem nas cubas A e B;
- b) as massas de cobre e de níquel que teoricamente deveriam ser depositadas pela quantidade de carga utilizada. (A carga que circula num circuito é o produto da intensidade de corrente pelo tempo em que esta carga circula);
- c) uma expressão literal que forneça a razão teórica (R) entre as massas de cobre e níquel depositadas;
- d) a densidade de corrente j (A/dm^2) utilizada para a niquelação e a cobreação;
- e) a eficiência de corrente (E.C.) para cada metal em separado, isto é, a relação entre quantidade de carga teoricamente necessária para deposição e a quantidade de carga realmente gasta. Interprete os resultados obtidos;
- f) o valor da constante de Avogadro, estimado a partir do valor da massa de cobre depositado.

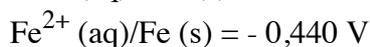
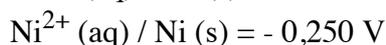
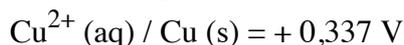
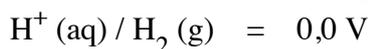
Discuta:

- g) Durante a eletrodeposição, recomenda-se que as soluções das cubas sejam agitadas com uma certa frequência. Isto é sobretudo importante na cuba onde se está niquelando. Por que?
- h) Após a interrupção da passagem de corrente recomenda-se que os eletrodos sejam retirados imediatamente dos banhos. Por que?
- i) Que inconveniente apresentará uma solução de Ni^{2+} , destinada à eletrodeposição deste metal se o seu pH for aumentado excessivamente por acréscimo de base forte?
- j) Como seria possível calcular a carga gasta na eletrólise, caso a corrente variasse com o tempo, o gráfico "corrente versus tempo" sendo conhecido?
- l) Traços de impurezas diminuem muito a condutividade do cobre. Desta forma, todo cobre utilizado como condutor elétrico deve ser purificado eletroliticamente. Discuta como pode ser feito o refino de uma barra de cobre contaminada com ferro e níquel, utilizando-se uma cuba contendo solução de $CuSO_4$. O que acontece com a solução, B medida que o cobre se purifica?

Dados:

Massas atômicas: Cu = 63,54 Ni = 58,71

Potenciais normais de redução a partir do Potencial Padrão de Hidrogênio



Constante de Faraday: 96500 C/mol

Carga elementar: $1,6021 \times 10^{-19} C$

Problema Nº 3

A concentração molar de uma solução aquosa de cloreto de sódio (solução 1) é igual à concentração molar de íons sódio na mesma solução.

A concentração molar de íons ferro (III) em uma solução de sulfato de ferro (III) (solução 2) é o dobro da concentração molar do sulfato de ferro (III), na mesma solução.

O volume em mililitros de (solução 1), de cloreto de sódio, que dosa os íons prata contidos em 34,0 mililitros de solução de nitrato de prata é, numericamente igual à concentração, em gramas por litro, desta solução de nitrato de prata.

A 27°C, as soluções 1 e 2 são isotônicas.

A pressão osmótica da solução 2, a 47°C, é o dobro da pressão osmótica de uma solução de glicose (solução 3), a 27°C.

A uma certa temperatura, a pressão máxima de vapor da água na solução 1 sofre um abaixamento relativo de 0,7% e, à mesma temperatura, o abaixamento relativo da pressão máxima de vapor da água na solução 2, é igual a 0,167%.

À luz destas informações, responda aos seguintes quesitos:

1- A que temperatura inicia-se a ebulição da solução 1, sabendo que uma solução contendo 3,60 gramas de frutose em 10,00 gramas de água, ferve a 101,02 °C, sob pressão normal?

2 - A que temperatura começa a congelar a solução 2, sabendo que a constante criométrica da água é igual a 1860° C / mol. g⁻¹ ?

3- Qual a massa em gramas de glicose em 500 mL da solução 3 ?

4- Qual a concentração, em gramas por litro, da solução 1 ?

5- Qual a concentração de íons ferro (III), em gramas por litro, da solução 2?

6- 20,0 ml da solução 2 são tratados por solução de hidróxido de sódio, até precipitação completa dos íons ferro (III); o precipitado **p₁** é lavado, seco e calcinado.

O resíduo obtido é totalmente dissolvido em solução de ácido clorídrico, e a solução é submetida a uma injeção de gás sulfídrico, resultando um sal de ferro e um precipitado **p₂** .

6.1 - Equacione e ajuste as reações enunciadas.

6.2 - Qual a massa do precipitado **p₁**?

6.3 - Qual a massa do precipitado **p₂** ?

Dados: massas atômicas: Cl = 35,5, Na = 23, Fe = 56, C = 12,

H = 1,0, O = 16 S = 32, Ag = 108.

$$R = 0,082 \text{ L.atm / K}$$

Problema N° 4

Indique a natureza das substâncias que apresentaram os seguintes resultados, abaixo descritos. Escreva as equações genéricas.

A - Uma substância A, que contém C, H e N, foi tratada com nitrito de sódio, em meio ácido, à temperatura ambiente, produzindo um gás e um composto de caráter ácido.

B - Uma substância B, que contém C, H e N, foi tratada com nitrito de sódio, em meio ácido e não houve desprendimento gasoso, apresentando como produto, uma substância de caráter neutro.

C - Uma substância C, que contém C, H e N, foi tratada com nitrito de sódio, em meio ácido e não reagiu com o sal.

D - Uma substância D, que contém C, H e N, foi tratada com nitrito de sódio, em meio ácido, à temperatura ambiente, apresentou um desprendimento gasoso, resultando um produto de caráter neutro.

E - Uma substância E deu ensaio positivo com Reagente de Tollens e não apresentou atividade óptica. Quando foi tratada com base aquosa, diluída, a quente, produz uma substância opticamente ativa.

F - Uma substância F, que contém C, H e O mostrou-se insolúvel em água, solúvel em NaHCO_3 aquoso (desprendimento gasoso) e solúvel em NaOH aquoso.

G - Uma substância G, que contém C, H e O mostrou-se insolúvel em água e em solução diluída de NaHCO_3 , mas dissolveu-se em solução diluída de NaOH .

H - Uma substância H, que contém C, H e O mostrou-se insolúvel em água, solúvel em solução aquosa de hidrogenossulfito de sódio e não reagiu com solução de iodo-iodeto.

I - Uma substância I, que contém C, H e Cl, não produziu precipitado com solução etanólica de nitrato de prata.

J - Uma substância J, que contém C, H e Cl, produziu, instantaneamente, à temperatura ambiente, um precipitado, quando tratada com solução etanólica de nitrato de prata.

Problema N.º 5

As enzimas são biocatalisadores de natureza protéica e, por isso mesmo, apresentam atividade catalítica influenciada pelo pH e pela temperatura de reação, dentre outros fatores.

O estudo da influência da temperatura sobre a velocidade de uma reação enzimática é realizado

mantendo-se constantes a concentração da enzima, a concentração inicial do substrato, o pH, a força iônica e o tempo de reação em cada temperatura, sendo a velocidade da reação determinada em condições de saturação da enzima pelo substrato, ou seja, nas condições de velocidade máxima. Portanto, $V_M = k \cdot [E]$, onde V_M representa a velocidade máxima da reação, k é a constante específica de velocidade e $[E]$ corresponde à concentração total da enzima.

Nas condições acima mencionadas, o estudo do efeito da temperatura sobre a reação de hidrólise da lactose, catalisada pela enzima β -galactosidase, apresentou os valores abaixo relacionados no intervalo de tempo de 5 minutos.

T (°C)	velocidade máxima (mmoles de produto . min⁻¹)
10	2,24
15	3,18
20	4,50
25	6,05
30	8,65
35	11,80
40	15,96
45	19,10
50	15,10
55	6,31
60	2,52
65	1,26

Considerando-se que o mecanismo da reação permaneceu inalterado na faixa de temperatura estudada,

1. Qual a temperatura ótima da reação. Justifique;
2. determine graficamente a energia de ativação da reação;
3. determine graficamente a energia de ativação do processo de desnaturação proteica;
4. a partir de um gráfico de desnaturação proteica em função da temperatura, estime a temperatura que resulta em 70% de desnaturação da enzima;
5. explique o que deverá ocorrer com a temperatura ótima quando a velocidade da reação for medida em intervalos de tempo maiores que 5 minutos (por exemplo, 12, 18 e 27 minutos).
6. Calcule o coeficiente de temperatura médio da reação para intervalos de temperatura de 10°C (Q_{10});

Obs.: considere o valor da constante dos gases igual a $1,986 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

Problema N.º 6

A dimerização do metilpropeno, mais comumente conhecido como isobutileno, em meio ácido e a 80°C , fornece dois isômeros, A e B, de fórmula molecular C_8H_{16} . Sabe-se que:

- A hidrogenação catalítica de A ou B dá origem a um composto C utilizado como padrão para a medida da octanagem de uma gasolina;
- Se a temperatura da reação de dimerização não for bem controlada, forma-se também um subproduto de aspecto borrachoso;
- O tratamento de A ou B com HBr conduz a um mesmo produto D;
- O tratamento de A com HBr, em presença de peróxido, leva a um produto E;
- O tratamento de B com HBr, em presença de peróxido, conduz a um produto F, que apresenta atividade óptica;
- A ozonólise de A conduz a dois produtos, G e H;
- A ozonólise de B conduz a dois produtos, I e J;
- os compostos G e J reduzem o reagente de Fehling, enquanto H e I não o fazem.

Pede-se:

- O mecanismo de formação de A e de B;
 - A fórmula estrutural do isômero formado em maior proporção e a justificativa para tal;
 - A fórmula estrutural de C;
 - O tipo genérico de reação que leva ao subproduto de aspecto borrachoso;
 - A reação de formação e a identificação de D;
 - As reações de formação e a identificação de E e de F;
 - As reações de formação e a identificação de G, H, I e J.
- ilde;o e a justificativa para tal;
- A fórmula estrutural de C;
 - O tipo genérico de reação que leva ao subproduto de aspecto borrachoso;

- 5) A reação de formação e a identificação de D;
- 6) As reações de formação e a identificação de E e de F;
- 7) As reações de formação e a identificação de G, H, I e J.

Parte experimental - III OIAQ

PROBLEMA EXPERIMENTAL Nº 1

QUÍMICA ORGÂNICA (ANÁLISE)

Mistura em diclorometano de três componentes, insolúveis em água

CLOROBENZENO, b - NAFTOL, O – NITROANILINA

Utilize o esquema anexo e faça a separação dos três componentes da mistura

Relação de material:

- Funil de extração de 50-100ml 4 unidades
- Funil de Buchner..... 1 unidade
- Funil de vidro..... 1 unidade
- Kitasato 1 unidade
- Pipeta 6 unidades
- Bastões..... 2 unidades
- Becher de 50-100ml 5 unidades
- Papel de filtro.....
- Tubo de Thiele 1 unidade
- Proveta 50ml 1 unidade

Reagentes:

- solução 5% NaOH aquosa - solução 10% NaOH aquosa
- solução 5% HCl aquosal - solução 10% aquosa
- diclorometano

Determinação do ponto de fusão.

Tubo de Thiele:

1. Colocar uma pequena quantidade de cristais secos dentro do capilar, fechado em uma das extremidades.
2. Juntar o capilar ao termômetro e introduza dentro do tubo de Thiele, como mostra a figura.
3. Aquecer LENTAMENTE.
4. Anotar as temperaturas do início e do final da fusão.

Observações :

1. O uso de óculos de segurança, do guarda-pó e da pês de borracha (pró-pipete) são obrigatórios.
2. A retirada dos óculos de segurança ou pipetar com a boca acarretará em uma primeira advertência. A Segunda advertência resultará numa penalização de cinco pontos.
- 3) A terceira advertência significará a expulsão do laboratório e um 0 (zero) no Exame

Prático.

Preencha o quadro abaixo:

Estrutura	Estado físico	Cor	Ponto de fusão

PROBLEMA EXPERIMENTAL Nº 2

Síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

I - Introdução

O $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tem grande aplicação na indústria química e farmacêutica. Execute a síntese abaixo descrita cuidando para que o produto seja obtido no maior rendimento e na melhor qualidade possível.

II - Procedimento Experimental

Receberás uma amostra de ferro com peso exato, em torno de 2,40 g em erlenmeyer de 250 ml.

Adicionar cerca de 55 ml de solução de H_2SO_4 1,0 mol/L e aquecer a solução, em bico de bunsen, mantendo ebulição suave.

ATENÇÃO: Nesta etapa, além do hidrogênio, podem ser liberadas pequenas quantidades de um gás derivado de Arsênio que é tóxico. Detectar a presença deste gás através do teste de Gutzeit que consiste em colocar, na saída do erlenmeyer, um pedaço de papel de filtro umedecido com solução 0,1 mol/L de AgNO_3 . O aparecimento de uma mancha escura no papel de filtro, correspondendo à formação de Ag metálica, é indicativo da presença deste derivado de arsênio.

Terminada a reação (quando o Fe estiver praticamente todo dissolvido) filtrar a mistura transferindo-a para um becher adequado lavando o erlenmeyer e o filtro com pequena quantidade de água destilada.

Adicionar um pequeno pedaço de limalha de Fe limpa (de tamanho menor que um grão de arroz) e evaporar água até o início da saturação da solução.

DESLIGAR O BICO DE BUNSEN.

Esfriar a solução com banho de água e gelo, e, com agitação, dobrar o volume da solução com etanol absoluto.

Após a precipitação de cristais verdes claros, filtrar a vácuo em funil Buchner (o filtrado não deve formar precipitado com a adição suplementar de 10 ml de etanol absoluto).

Lavar o precipitado, ainda dentro do funil Buchner e a vácuo, com três pequenas porções de álcool absoluto, de 10 ml cada uma e posteriormente com éter etílico isento de peróxido, da mesma forma (3 x 10 ml).

Mantenha o vácuo ligado para secar os cristais durante as lavagens acima.

Retirar os cristais, com auxílio de espátula e secar ao ar se necessário. Pese os cristais secos.

NOTA: As soluções a serem utilizadas já estão preparadas e foram padronizadas recentemente.

III - Determinação de pureza do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

III.1 - Determinação do teor de Fe^{2+} no sal obtido

Pesar, com exatidão, 2,00 g do $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sintetizado e dissolver em 80 ml de solução de H_2SO_4 0,5 mol/L (ou 1N). Adicionar 8 ml de H_3PO_4 85% e titular com solução padronizada de KMnO_4 0,1 mol/L que tenha sido preparada e padronizada recentemente.

III.2 - Determinação da presença de Fe^{3+} no sal obtido

O $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ é utilizado como insumo em várias indústrias químicas e farmacêuticas e muitos destes usuários estabelecem um teor máximo de 0,1 % para a presença do íon Fe^{3+} como contaminante. Verificar a presença de Fe^{3+} de acordo com o ensaio da "American Chemical Society", abaixo descrito:

Em erlenmeyer de 125 ml, bem seco, provido de tampa (frasco A) adicionar 0,20 g da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sintetizada e 0,5 g de NaHCO_3 Para Análise. Em um segundo erlenmeyer de 125 ml, bem seco, provido de tampa (frasco B), adicionar 0,10 g da amostra de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sintetizada e 0,5 g da NaHCO_3 Para Análise. A cada um dos frascos adicionar aproximadamente 94 ml de solução de H_2SO_4 1/25 (v/v), que tenha sido recentemente fervida e resfriada, mantendo o frasco parcialmente tampado de forma que o CO_2 formado na reação possa sair impedindo, conseqüentemente, a entrada de O_2 . Em seguida adicionar 6 ml de solução de NH_4SCN a 30% a cada um dos frascos. No frasco A adicionar 1 ml de água destilada e no frasco B 1ml de solução padrão de Fe^{3+} (com título de 0,1 mg de Fe^{3+} por ml de solução). A menor intensidade de cor vermelha no frasco A é indicativa de teor menor que 0,1 % de Fe^{3+} na amostra.

IV - Reagentes e materiais necessários**IV.1 - Reagentes**

- Ferro Metálico.
- Limalha de Ferro limpa
- Solução 1,0 M (ou mol/L) de H_2SO_4 Para Análise
- Solução 0,10 M (ou mol/L) de AgNO_3 Para Análise
- Etanol Absoluto Para Análise.
- Éter etílico Para Análise (teor máximo de peróxido de acordo com a "American Chemical Society").
- NaHCO_3 Para Análise.
- Solução padrão de Fe^{3+} (0,1 mg de Fe^{3+} por ml de solução)
- Solução de H_2SO_4 1/25 v/v fervida recentemente e resfriada em frasco fechado para evitar a solubilização de O_2 .
- Solução de H_2SO_4 1 N (ou 0,5 mol/L).
- Solução 0,1 mol/L de KMnO_4 padronizada.
- H_3PO_4 85 % Para Análise.
- Solução de NH_4SCN a 30%

IV.2 - Materiais

Balança com precisão de 0,01 g	Bastão de vidro (2 peças)
Becher de 50 ml	Becher de 100 ml
Becher de 250 ml	Becher de 600 ml
Bico de Bunsen	Bureta de 50 ml
Erlenmeyer de 250 ml	Erlenmeyer de 125 ml provido de tampa (2)
Espátula	Funil Buchner (diâmetro de 5-7 cm)
Funil de filtração haste curta (tamanho pequeno)	Gêlo pilado
Pinça metálica para erlenmeyer de 250 ml	Pinça metálica para becher de 100 ml
Pipeta graduada de 1 ml	Proveta de 100 ml (2)
Proveta de 10 ml	Proveta de 5 ml

Pissete com água destilada

Papel de filtro qualitativo

Tela de amianto

Tubos de ensaio (6)

Sistema de vácuo (trompa d'água ou bomba de vácuo)

V - Relatório do trabalho experimental**V.1 - Síntese de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

V.1.a - Massa teórica _____

Massa produzida _____

Rendimento do processo _____

V.1 - Pureza do sal obtido

Teor de Fe^{2+} teórico _____Teor de Fe^{2+} encontrado:

Ensaio 1 _____

Ensaio 2 _____

Valor médio _____

Limite de Fe^{3+} () maior que 0,1 % () menor que 0,1 %**VI - Perguntas**

a - Qual o motivo de adicionarmos um pequeno pedaço de Fe na etapa de evaporação de água?

b - Qual o objetivo da lavagem com etanol absoluto e éter etílico? Quais as substâncias que são retiradas com estas lavagens?

c - Por que não podemos utilizar éter etílico contaminado com peróxido (mesmo que em pequena quantidade) na etapa de lavagem dos cristais?

d - Qual é o derivado de As formado na reação de limalhas com H_2SO_4 ?

e - Você detectou a presença deste derivado de arsênio? Qual é a reação química envolvida no teste de Gutzeit?

VII - Dados

Substância	Propriedades Físicas				
	mm (*)	dens. (**)	Solubilidade (g(ou cm^3)/100 ml sol)		
			Água Fria	Água Quente	Outros solventes
Fe	55,847	7,86g/ cm^3	ins.	ins.	sol em ácidos

H ₂ SO ₄	98,08	1,841 g/ cm ³	sol.	sol.	
FeSO ₄ .H ₂ O	169,96	2,97 g/ cm ³	sol.	sol.	
FeSO ₄ .7H ₂ O	278,05	1,898 g/ cm ³	15,65	48,6	pouco sol. alcool,éter
H ₂	2,0159	0,0899g/L	2,14cm ³	0,85cm ³	
O ₂	31,9988	1,429g/L	4,89cm ³	2,46cm ³	
N ₂	28,0134	1,2506g/L	2,33cm ³	1,42cm ³	
Etanol	46,07	0,789 g/ cm ³	inf.sol.	inf.sol.	inf.sol. MeOH,éter
Éter Etilico	74,12	0,714 g/ cm ³	pouco sol.		sol.alcool,clorofórmio
KMnO ₄	158,04	2,703 g/ cm ³	6,38	25	

(*) Massa Molar (em g/mol)

(**) Densidade

ins. – insolúvel; sol. – solúvel; inf.sol. - infinitamente solúvel; pouco sol. - pouco solúvel

MeOH – Metanol; Éter - éter etílico