



## 41<sup>st</sup> International Chemistry Olympiad

### Problema 1 Estimando a Constante de Avogadro 10% do total

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	<b>Total</b>
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	<b>36</b>

Muitos métodos têm sido utilizados na determinação da constante de Avogadro. Três diferentes métodos são dados abaixo.

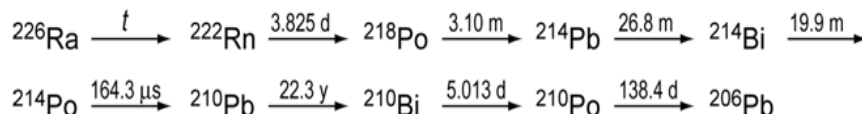
#### Método A – a partir de dados de difração de raios-X (moderno)

A célula unitária é a menor unidade repetida numa estrutura cristalina. A célula unitária de um cristal de ouro foi determinada, por difração de raios-X, como sendo uma estrutura cúbica de face centrada (i.e. onde o centro de um átomo está localizado em cada vértice e no centro de cada face do cubo). A aresta da célula unitária foi determinada como sendo 0,408 nm.

- Desenhe a célula unitária e calcule quantos átomos de Au estão contidos na célula.
- A densidade do Au é  $1,93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ . Calcule o volume e a massa da célula unitária cúbica.
- Calcule a massa de um átomo de Au e a constante de Avogadro, considerando que a massa atômica relativa do Au é 196,97.

#### Método B – a partir de decaimento radioativo (Rutherford, 1911)

A série de decaimento radioativo do  $^{226}\text{Ra}$  é a seguinte:



Os tempos indicados correspondem às meias-vidas, cujas unidades são y = anos, d = dias, m = minutos. A meia-vida do primeiro decaimento, assinalado com t, é muito maior que as demais.

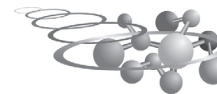
- Identifique, na tabela abaixo, quais transformações correspondem a um decaimento- $\alpha$  e quais correspondem a um decaimento- $\beta$ .

	Decaimento- $\alpha$	Decaimento- $\beta$
$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \rightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \rightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \rightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$		

- Uma amostra contendo 192 mg de  $^{226}\text{Ra}$  foi purificada e deixada em repouso por 40 dias. Identifique o primeiro isótopo na série (excluindo Ra) que ainda não atingiu o estado estacionário.
- A velocidade total do decaimento- $\alpha$  da amostra foi determinada, por cintilação, como sendo 27,7 GBq (onde  $1 \text{ Bq} = 1 \text{ contagem. s}^{-1}$ ). A amostra foi então lacrada por 163 dias. Calcule o número de partículas  $\alpha$  produzidas.
- Ao final dos 163 dias, determinou-se que a amostra continha  $10,4 \text{ mm}^3$  de He, medidos a 101325 Pa e 273 K. Calcule a constante de Avogadro a partir desses dados.
- Dado que a massa relativa do isótopo  $^{226}\text{Ra}$  medida por espectrometria de massas é 226,25, use o valor tabelado da constante de Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) para calcular o número de átomos de  $^{226}\text{Ra}$  na amostra original,  $n_{\text{Ra}}$ , a constante de velocidade de decaimento,  $\lambda$ , e a meia-vida, t, do  $^{226}\text{Ra}$  (em anos). Considere apenas os decaimentos até o isótopo identificado no item (e), mas sem incluí-lo.

#### Método C – dispersão de partículas (Perrin, 1909)

Uma das primeiras determinações precisas da constante de Avogadro foi realizada através do estudo da distribuição vertical sob gravidade de partículas coloidais suspensas em água. Em um desses experimentos, partículas com raio de  $2,12 \times 10^{-7} \text{ m}$  e densidade de  $1,206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  foram suspensas em um tubo de água a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após o tempo necessário para atingir o equilíbrio, o número médio de partículas observadas, por unidade de volume, em quatro diferentes alturas a partir do fundo do tubo foram:



Altura / 10 <sup>-6</sup> m	5	35	65	95
Número médio por unidade de volume	4,00	1,88	0,90	0,48

i) Considerando que as partículas são esféricas, calcule: a massa,  $m$ , de uma partícula; a massa de água deslocada pela partícula,  $m_{H_2O}$ ; e a massa efetiva,  $m^*$ , da partícula em água, levando em consideração a flotação (i.e. levando em consideração o empuxo do volume de água deslocado). Considere a densidade da água como sendo 999 kg m<sup>-3</sup>.

No equilíbrio, o número de partículas por unidade de volume em diferentes alturas pode ser descrito de acordo com a distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

onde:

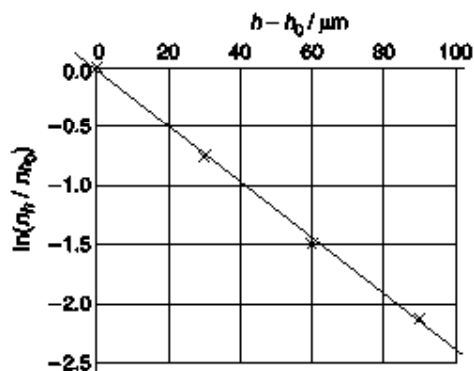
$n_h$  é o número de partículas por unidade de volume na altura  $h$ ,

$n_{h_0}$  é o número de partículas por unidade de volume na altura de referência  $h_0$ ,

$E_h$  é a energia potencial gravitacional por mol de partículas na altura  $h$  relativa às partículas no fundo do tubo,

$R$  é a constante dos gases, 8,3145 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.

Um gráfico de  $\ln(n_h / n_{h_0})$  versus  $(h - h_0)$ , baseado nos dados da tabela acima, é mostrado abaixo. A altura de referência foi considerada como sendo 5 mm a partir do fundo do tubo.



j) Derive uma expressão para o coeficiente angular (inclinação) do gráfico.

k) Determine a constante de Avogadro a partir desses dados.

### Problema 2 Produção Interestelar de H<sub>2</sub> 10% do total

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Total
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

Se dois átomos colidem no espaço interestelar, a energia da molécula resultante é tão grande, que ela rapidamente dissocia. Os átomos de hidrogênio somente reagem para formar moléculas estáveis de H<sub>2</sub> na superfície de partículas de poeira. As partículas de poeira absorvem a maior parte do excesso da energia e desorvem rapidamente o H<sub>2</sub> recém-formado. Esse problema examina dois modelos cinéticos para a formação de H<sub>2</sub> na superfície de partículas de poeira. Em ambos os modelos, a constante de velocidade para a adsorção de átomos de H na superfície das partículas de poeira é  $k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . A densidade numérica típica de átomos de H (número de átomos de H por unidade de volume) no espaço interestelar é  $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ .

[Nota: nos problemas seguintes, você pode tratar os números de átomos adsorvidos na superfície e de densidades numéricas de átomos em fase gasosa, da mesma maneira que você normalmente trataria as concentrações nas equações de velocidade. Consequentemente, as unidades das constantes de velocidade podem não ser familiares a você. As velocidades de reação têm como unidade o número de moléculas ou átomos por unidade de tempo.]

a) Calcule a velocidade na qual os átomos de H adsorvem numa partícula de poeira. Considere que essa velocidade é constante.

A desorção dos átomos de H é de primeira ordem em relação ao número de átomos adsorvidos. A constante de velocidade para a etapa de desorção é  $k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

b) Considerando que ocorrem somente adsorção e desorção, calcule o número estacionário,  $N$ , de átomos de H na superfície da partícula de poeira.

Os átomos de H têm mobilidade na superfície. Quando eles se encontram, eles reagem para formar H<sub>2</sub> que então é desorvido. Os dois modelos cinéticos em consideração diferem na maneira na qual a reação é descrita, mas compartilham as mesmas constantes  $k_a$ ,  $k_d$ , and  $k_r$ , para a adsorção, a desorção e a reação biomolecular, como dadas abaixo.

$$k_a = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5,1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

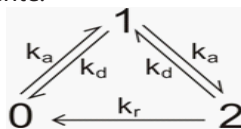
**Modelo A**

A reação para formar  $H_2$  é considerada de segunda ordem. Na partícula de poeira, a velocidade de remoção de átomos de H pela reação é  $k_r N^2$ .

- c) Escreva uma equação para a velocidade de variação de N, incluindo adsorção, dessorção e reação. Considerando as condições do estado-estacionário, determine o valor de N.
- d) Calcule a velocidade de produção de  $H_2$  por partícula de poeira nesse modelo.

**Modelo B**

O Modelo B procura analisar a probabilidade das partículas de poeira carregarem 0, 1 ou 2 átomos de H. Os três estados são relacionados pelo esquema reacional abaixo. É considerado que não mais que dois átomos podem ser adsorvidos simultaneamente.



$x_0$ ,  $x_1$  e  $x_2$  são as frações de partículas de poeira existentes no estado 0, 1 ou 2, respectivamente. Essas frações podem ser tratadas da mesma maneira que concentrações na análise cinética a seguir. Para um sistema no estado m com fração  $x_m$ , as velocidades dos três processos possíveis são:

Adsorção ( $m \rightarrow m + 1$ ): velocidade =  $k_a [H] x_m$

Dessorção ( $m \rightarrow m - 1$ ): velocidade =  $k_d m x_m$

Reação ( $m \rightarrow m - 2$ ): velocidade =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1) x_m$

- e) Escreva as equações para as velocidade de variação,  $dx_m / dt$ , das frações  $x_0$ ,  $x_1$  e  $x_2$ .
- f) Considerando as condições do estado-estacionário, use as equações de velocidade acima para encontrar as expressões para as razões  $x_2/x_1$  e  $x_1/x_0$  e fornecer seus valores numéricos.
- g) Calcule as frações do estado-estacionário  $x_0$ ,  $x_1$  e  $x_2$  [Se você não foi capaz de determinar as razões no item (f), use  $x_2/x_1 = a$  e  $x_1/x_0 = b$  e forneça o resultado algebricamente].

h) Encontre a velocidade de produção de  $H_2$  por partícula de poeira nesse modelo.

- i) Atualmente, não é possível medir experimentalmente a velocidade desta reação, porém, as mais recentes simulações de velocidade por computador dão um valor de  $9,4 \times 10^{-6} s^{-1}$ . Quais das seguintes afirmações aplicam-se a cada modelo sob essas condições? Assinale, em cada caso, o quadrado que você considera apropriado.

Afirmiação	Modelo A	Modelo B	Nenhum modelo
A etapa determinante da velocidade da reação é a adsorção de átomos de H.			
A etapa determinante da velocidade da reação é a dessorção de moléculas de $H_2$ .			
A etapa determinante da velocidade da reação é a reação bimolecular de átomos de H na superfície.			
A etapa determinante da velocidade da reação é a adsorção do segundo átomo de H.			
A consideração implícita de que a reação pode ocorrer independente do número de átomos adsorvidos, leva a um erro substancial (por pelo menos um fator de dois).			
Limitar em 2 o número de átomos adsorvidos na partícula leva a um erro substancial (por pelo menos um fator de dois).			

92

**Problema 3** Dobramento de Proteína (Protein Folding)**9% do total**

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Total
2,5	3,5	1	6	1	4	2	2	23

A reação de desnaturação (unfolding) para muitas proteínas pequenas pode ser representada pelo equilíbrio:



93



Considere que a reação de dobramento de proteína (folding) ocorre em uma única etapa. A posição desse equilíbrio muda com a temperatura. A temperatura de fusão,  $T_m$ , é definida como a temperatura na qual metade das moléculas estão folded e metade estão unfolded.

A intensidade do sinal de fluorescência no comprimento de onda de 356 nm, de uma amostra **1,0  $\mu\text{M}$  da proteína** Chymotrypsin Inhibitor 2 (CI2), foi medida como uma função da temperatura na faixa de 58 a 66 °C.

Temp / °C	58	60	62	64	66
Intensidade de Fluorescência (unidades arbitrárias)	27	30	34	37	40

Uma amostra de **1,0  $\mu\text{M}$  na qual todas as moléculas de proteína estão dobradas (folded) apresenta um sinal de fluorescência de 21 unidades a 356 nm.** Uma amostra de **1,0  $\mu\text{M}$  na qual todas as moléculas de proteínas estão desdobradas (unfolded) apresenta um sinal de fluorescência de 43 unidades.**

a) Considere que a intensidade de fluorescência de cada espécie é diretamente proporcional a sua concentração, calcule a fração,  $x$ , de moléculas unfolded presente a cada temperatura.

Temp / °C	58	60	62	64	66
Intensidade de Fluorescência (unidades arbitrárias)					

b) Forneça uma expressão para a constante de equilíbrio,  $K$ , em termos de  $x$ , e calcule o valor de  $K$  a cada temperatura.

c) Estime o valor de  $T_m$  para esta proteína (com precisão de 1°C).

Considerando que os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para a reação de desnaturação (unfolding) da proteína são constantes com a temperatura, então:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} + C$$

onde  $C$  é uma constante.

d) Plote um gráfico adequado e determine os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  para a reação de desnaturação (unfolding) da proteína.

e) Calcule a constante de equilíbrio para a reação unfolding a 25 °C.

A constante de velocidade de primeira ordem para a reação de dobramento (folding) da proteína CI<sub>2</sub> pode ser determinada pela intensidade de fluorescência quando uma amostra da proteína desnaturada (unfolded) é deixada renaturar (refold) (normalmente o pH da solução é alterado). A concentração de proteína desnaturada, quando uma amostra **1,0  $\mu\text{M}$  de CI2** desnaturada é deixada renaturar, foi medida a temperatura de 25 °C:

tempo / ms	0	10	20	30	40
concentração / $\mu\text{M}$	1	0,64	0,36	0,23	0,14

f) Plote um gráfico adequado e então determine o valor para a constante de velocidade para a reação de dobramento da proteína (folding),  $k_f$ , a 25 °C.

g) Determine o valor da constante de velocidade para a reação de desnaturação (unfolding) da proteína,  $k_u$ , a 25 °C.

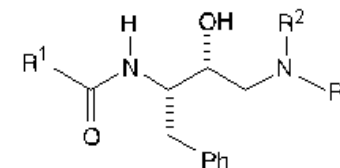
h) A 20 °C, a constante de velocidade da reação de dobramento (folding) da proteína é  $33 \text{ s}^{-1}$ . Calcule a energia de ativação da reação de dobramento (folding) da proteína.

#### Problema 4 Síntese do Amprenavir

9% do total

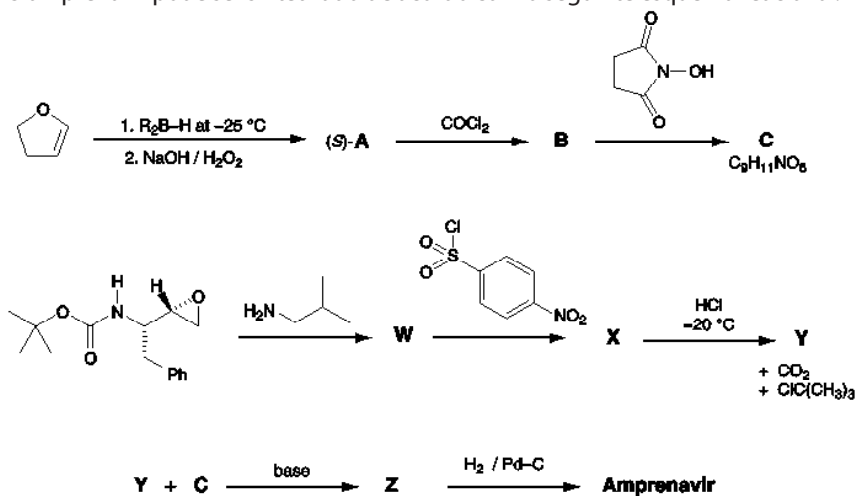
4a	A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Total
4	3	2	3	3	2	3	3	23	

Uma classe de medicamentos anti-HIV, conhecidos como inibidores de proteases, funciona bloqueando o sítio ativo de uma das enzimas usadas pelos vírus para sua reprodução na célula hospedeira. Dois princípios ativos, saquinavir e amprenavir, contêm a unidade estrutural representada abaixo, a qual imita o estado de transição de ligação à enzima. Na estrutura, R1, R2 e R3 podem representar qualquer átomo ou grupo de átomos diferente de hidrogênio.





O amprenavir pode ser sintetizado de acordo com o seguinte esquema reacional.



O reagente R2B-H utilizado na primeira transformação é quiral. O produto A formado é o enantiômero (S).

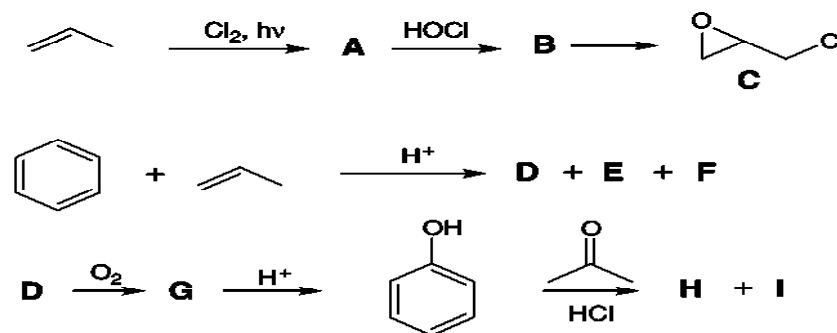
3 dos sinais do espectro de <sup>1</sup>H RMN do Amprenavir desaparecem quando este é agitado com D<sub>2</sub>O:  $\delta$  4.2 (2H),  $\delta$  4.9 (1H) e  $\delta$  5.1 (1H).

Proponha estruturas para a) os intermediários A, B, C, W, X, Y e Z, e b) para o Amprenavir. A sua resposta deve mostrar claramente a estereoquímica de cada estereocentro.

### Problema 5 Resinas de Epóxido 10% do total

5aA	5aB	5b	5cD	5cE	5cF	5dG	5eH	5f	5gl	5hj	5hk	5hl	5im	5jn	5ko	Total
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

Uma das indústrias químicas que a nível mundial movimentam bilhões de dólares é a de síntese de resinas de epóxido. As resinas de epóxido apresentam uma elevada capacidade adesiva e são obtidas através da reação de um bis-epóxido com uma diamina. O bis-epóxido é obtido da reação de H com a epícloridrina C. Os compostos C e H podem ser sintetizados de acordo com o esquema seguinte.



A síntese da epícloridrina C começa com o tratamento do propeno com cloro na presença de luz.

a) Represente as estruturas dos compostos A e B:

b) Proponha uma fórmula adequada para o reagente utilizado na conversão de B em epícloridrina C:

A síntese do composto H começa pela reação do benzeno com o propeno na presença de um catalisador ácido. É obtido o composto D como produto majoritário e E e F como produtos minoritários.

c) Proponha estruturas para os compostos D, E, e F tendo em conta os seguintes dados:

**D:** Composição elementar: C 89,94%; H 10,06%; 6 sinais no espectro de <sup>13</sup>C RMN

**E:** Composição elementar: C 88,82%; H 11,18%; 4 sinais no espectro de <sup>13</sup>C RMN

**F:** Composição elementar: C 88,82%; H 11,18%; 5 sinais no espectro de <sup>13</sup>C RMN

Borbulhando oxigênio numa solução quente do composto D forma-se o composto G, o qual, por tratamento com ácido origina fenol (hidroxibenzeno) e acetona (propanona).

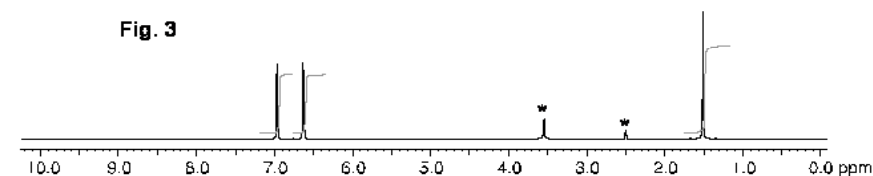
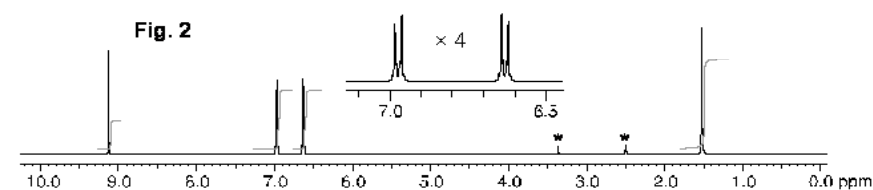
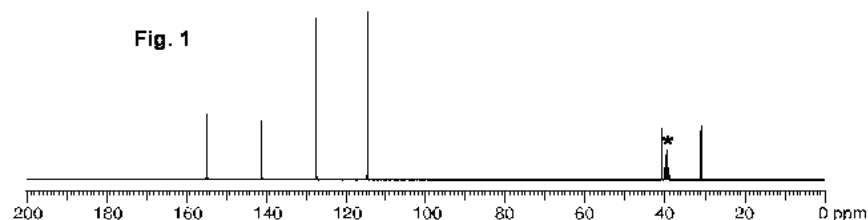
O Composto G provoca a mudança de cor do papel de amido embebido em iodo de branco para azul escuro. O composto G apresenta 6 sinais no espectro de <sup>13</sup>C RMN e os seguintes sinais no espectro de <sup>1</sup>H RMN:  $\delta$  7,78 (1H, s), 7,45-7,22 (5H, m), 1,56 (6H, s); adição de D<sub>2</sub>O provoca o desaparecimento do sinal a  $\delta = 7,78$ .

d) Represente a estrutura do composto G.

O tratamento do fenol e da acetona com ácido clorídrico origina o composto



**H.** O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do composto **H** encontra-se na Fig. 1. O espectro de  $^1\text{H}$  RMN encontra-se na Fig. 2 em conjunto com uma ampliação (4x) da região 6,5 – 7,1 ppm. O espectro de  $^1\text{H}$  RMN obtido após a adição de uma gota de  $\text{D}_2\text{O}$  encontra-se na Fig. 3. Os sinais correspondentes ao solvente estão marcados com asterisco (\*).



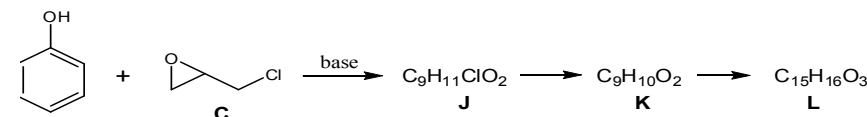
e) Represente a estrutura do composto **H**.

f) Represente a estrutura de ressonância do fenol que explica a regioselectividade que ocorre na formação do composto **H**.

Um segundo composto, **I**, é também formado durante a reação do fenol com a acetona. O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do composto **I** apresenta 12 sinais. O espectro de  $^1\text{H}$  RMN apresenta os seguintes sinais:  $\delta$  7,50-6,51 (8H, m), 5,19 (1H, s), 4,45 (1H, s), 1,67 (6H, s); a adição de  $\text{D}_2\text{O}$  resulta no desaparecimento dos sinais em  $\delta = 5,19$  e 4,45.

g) Represente a estrutura do composto **I**.

Excesso de fenol reage, na presença de uma base, com a *epicloridrina* **C** para dar o composto **L**, o qual apresenta 6 sinais no espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN. Se a reação for interrompida antes do consumo total dos reagentes, os compostos **J** e **K** podem ser igualmente isolados. O composto **L** é formado a partir do composto **K** e o composto **K** é formado a partir do composto **J**.



h) Represente as estruturas dos compostos **J**, **K** e **L**.

O tratamento do composto **H** com um grande excesso de epicloridrina **C** e na presença de uma base origina o monômero bis-epóxido **M**. O composto **M** não contém átomos de cloro ou grupos OH.

i) Represente a estrutura do composto **M**.

O tratamento do composto **H** com um pequeno excesso de epicloridrina na presença de uma base origina o composto **N**. O composto **N** apresenta estrutura do tipo: (grupofinal 1-[unidade repetida] $n$ -grupofinal 2) com  $n$  aproximadamente 10 – 15. O composto **N** não contém átomos de cloro ou grupos OH por unidade repetida.

j) Represente a estrutura do composto **N** no tipo de representação referido acima

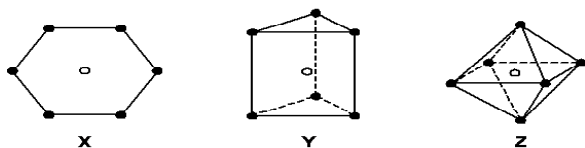
(grupofinal 1-[unidade repetida] $n$ -grupofinal 2)

k) Represente a estrutura da unidade repetida da resina epóxido polimérica **O** formada quando o bis-epóxido **M** reage com a etano-1,2-diamina.

### Problema 6 Complexos de Metais de Transição 12% do total

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Total
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

Alfred Werner utilizou a técnica de “contagem de isômeros” para deduzir a estrutura de complexos metálicos de número de coordenação seis. Três das formas que ele considerou encontram-se representadas a seguir.



Em cada estrutura, o círculo vazio representa a localização do átomo central e os círculos cheios mostram a localização dos ligantes. A estrutura **X** é hexagonal planar, a estrutura **Y** é trigonal prismática e a estrutura **Z** é octaédrica.

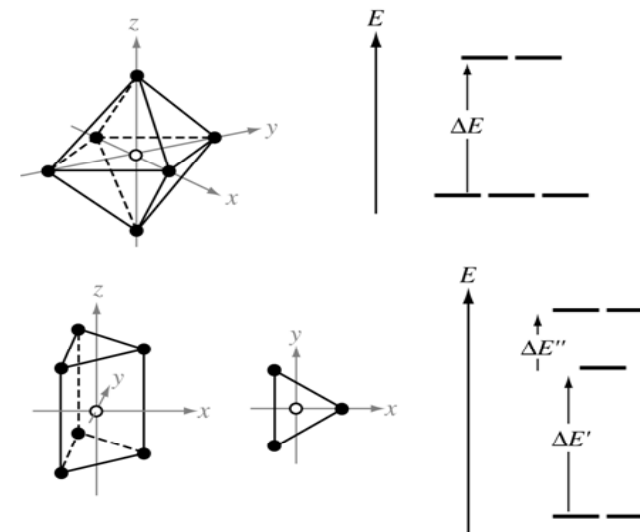
Para cada uma das três formas, existe apenas uma estrutura onde os ligantes são os mesmos, isto é, quando o complexo tem a fórmula geral  $MA_6$  onde A é o ligante. Contudo, quando um ligante A não quiral é substituído por um ou mais ligantes não quirais, é possível para cada estrutura formar isômeros geométricos. É ainda possível que um ou mais destes isômeros geométricos seja opticamente ativo e exista como um par de enantiômeros.

a) Preencha a tabela abaixo indicando o número de isômeros geométricos que podem ser formados por cada estrutura **X**, **Y**, e **Z**, tendo em conta a substituição dos ligantes monodentados A por ligantes monodentados B ou por ligantes bidentados simétricos, denominados C—C. Ligantes bidentados C—C ligam-se apenas entre dois átomos adjacentes, isto é, aquelas posições que estão ligadas por uma linha nas estruturas X, Y, e Z.

Em cada caso, escreva o número de isômeros geométricos no espaço fornecido. Se algum desses isômeros existe como par de enantiômeros assinala com um asterisco \* no quadrado correspondente. Se dois isômeros existem como dois pares de enantiômeros, inclua dois asteriscos e assim sucessivamente. Por exemplo, se achar que existem 5 isômeros geométricos de uma estrutura particular e três deles existem como pares de enantiômeros, escreva 5\*\*\*.

	Número previsto de isômeros geométricos		
	Hexagonal planar <b>X</b>	Trigonal Prismática <b>Y</b>	Octaédrica <b>Z</b>
$MA_6$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
$MA_5B$			
$MA_4B_2$			
$MA_3B_3$			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Não se conhecem complexos que adotem a estrutura hexagonal planar X, mas são conhecidas estruturas com geometria trigonal prismática Y e com geometria octaédrica Z. Nestes complexos, os orbitais d provenientes do metal têm diferentes energias dependendo da geometria do complexo. Os padrões de desdobramento para as geometrias trigonal prismática e a octaédrica estão representados abaixo.



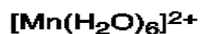
As separações de energia,  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  e  $\Delta E''$  dependem do tipo do complexo.

b) Atribua a cada linha de desdobramento o correspondente orbital d.

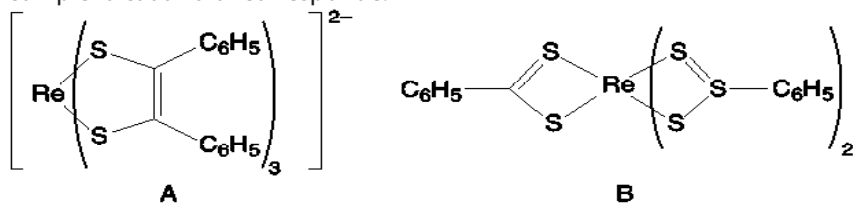


Os dois complexos  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  e  $[Mn(CN)_6]^{2-}$  são octaédricos. Um deles tem um momento magnético 5,9 BM, e o outro apresenta um momento magnético 3,8 BM mas você terá que decidir qual é qual.

c) No diagrama abaixo, represente a distribuição eletrônica para cada um dos complexos.



Os momentos magnéticos dos complexos A e B representados abaixo foram medidos e apresentaram os valores 1,9 e 2,7 BM. Você terá que decidir a que complexo cada valor corresponde.



d) Represente o diagrama de desdobramento dos orbitais para os dois complexos, incluindo a distribuição dos elétrons.

Os complexos octaédricos são mais comuns que os trigonais prismáticos. Werner isolou cinco complexos octaédricos **C – G** contendo apenas Co(III), Cl, e NH<sub>3</sub>. (Existe um sexto composto que Werner não conseguiu isolar). Os 5 compostos isolados por Werner apresentam as condutividades molares indicadas na tabela. As condutividades são extrapoladas para diluições infinitas e vêm expressas em unidades arbitrárias. O composto **G** não reage com uma solução aquosa de AgNO<sub>3</sub>; os compostos **C, D, e E** reagem com soluções aquosas de AgNO<sub>3</sub> com diferentes relações estequiométricas; os compostos **E e F** reagem com solução aquosa de AgNO<sub>3</sub> na mesma estequiometria.

	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
Condutividade molar					

e) Sugira estruturas para os compostos C – G o quanto você for capaz.

Werner foi também a primeira pessoa a separar enantiômeros de um composto octaédrico, H, o qual não contém átomos de carbono. O composto **H** é constituído apenas por íons cobalto, amônia, cloreto e espécies de oxigênio

que podem ser H<sub>2</sub>O, HO<sup>-</sup> ou O<sub>2</sub><sup>-</sup>. O composto contém íons cobalto coordenados octaédricamente. Todos os íons cloreto são facilmente removidos por titulação com uma solução aquosa de nitrato de prata. Uma amostra de 0,2872 g do composto H (sem conter água de cristalização) requer 22,8 cm<sup>3</sup> de uma solução 0,100 M de nitrato de prata para trocar os íons cloreto.

f) Calcule a porcentagem, em massa do íon cloreto presente no composto **H**.

O composto **H** é estável na presença de soluções ácidas mas sofre hidrólise na presença de soluções alcalinas. Uma amostra de 0,7934 g de composto H (sem conter água de cristalização) foi aquecida na presença de um excesso de hidróxido de sódio aquoso. Foi formado óxido de cobalto(III) com liberação de amônia. A amônia formada foi destilada e absorvida em 50,0 cm<sup>3</sup> de uma solução aquosa de HCl 0,500 M. O HCl que não reagiu necessitou de 24,8 cm<sup>3</sup> de uma solução aquosa de KOH 0,500 M para ser neutralizado.

A suspensão de óxido de cobalto(III) formado foi esfriada, e foi adicionado aproximadamente 1g de iodeto de potássio. Esta mistura foi acidificada com uma solução aquosa de HCl. O iodo liberado foi titulado com uma solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,200 M sendo necessários 21,0 cm<sup>3</sup> desta solução para completar a reação.

g) Calcule a porcentagem, em massa, de amônia presente no composto **H**.

h) Escreva a equação química da reação do óxido de cobalto(III) com o iodeto de potássio em meio ácido.

i) Calcule a porcentagem, em massa, de cobalto presente no composto **H**.

j) Determine o tipo de espécies de oxigênio presentes no composto **H**. Apresente os cálculos.

k) Indique a fórmula empírica do composto **H**.

l) Proponha a estrutura para o composto **H** quiral.