



14ª Olimpíada Iberoamericana de Química

Problema 1 Compostos medicinais

8 pontos

No quadro 1 apresentam-se o nome e a estrutura de diferentes compostos químicos provenientes de fontes naturais ou que têm sido sintetizados no laboratório. Alguns deles podem ser utilizados com fins medicinais.

Os três primeiros compostos correspondem aos ácidos graxos oléico, erúgico e esteárico. A mistura em certa proporção dos ácidos graxos insaturados oléico e erúgico, constitui o chamado "óleo de Lorenzo" e se emprega para aliviar uma enfermidade neurodegenerativa de ocorrência rara, chamada Adrenoleucodistrofia.

Outro dos compostos, o ácido L-ascórbico ou vitamina C, tem excelentes propriedades antioxidantes e sua deficiência causa a enfermidade conhecida como escorbuto.

Finalmente, os quatro compostos restantes são derivados do benzeno. São eles: o ácido salicílico, o p-aminofenol, o ácido acetil salicílico o p-acetaminofenol; estes dois últimos constituintes do princípio ativo da Aspirina e do Paracetamol, respectivamente; compostos utilizados como calmantes e anti-piréticos.

Quadro 1. Nome e estrutura de oito compostos químicos

1	<p>ácido (Z)-9-octadecenóico (ácido oléico)</p>
2	<p>ácido (Z)-13-docosenóico (ácido erúgico)</p>
3	<p>ácido octadecanóico (ácido esteárico)</p>
4	<p>Acido L- ascórbico</p>






5	<p>ácido 2-hidroxibenzoico ou ácido salicílico</p>
6	<p>p-Aminofenol</p>
7	<p>ácido 2-acetoxibenzoico ou ácido acetilsalicílico</p>
8	<p>p-acetaminofenol ou p-hidroxiacetanilida</p>



As substâncias antes mencionadas foram armazenadas em diferentes frascos, rotulados com etiquetas desde a letra A até a H, conforme aparecem no quadro 2. Baseando-se no quadro 1, deduza que composto está contido em cada frasco do quadro 2. Escreva em sua folha de respostas o número da substância correspondente na coluna situada à direita de cada frasco.

Quadro 2

Frasco	Resposta	Temperatura de fusão	Reação com Br ₂ /CCl ₄	Pode ser obtido a partir de	Informação adicional
		69 °C	Não reage	algum dos compostos antes mencionados, por hidrogenação catalítica	X



		170 °C	X	D com um equivalente de anidrido acético usando catalisador	Pode sofrer uma alquilação de Friedel-Crafts mais facilmente que E
		149 °C	X	X	Pode formar uma ponte de hidrogênio intramolecular
		187 °C	X	X	Forma ponte de hidrogênio intermolecular, mas, não intramolecular
		136 °C	X	C com um equivalente de anidrido acético usando catalisador	X
		34 °C	Descora a solução	X	Um dos produtos da ozonólise é o ácido 13-oxo-tridecanoico $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

		14 °C	Descora a solução	X	X
		192 °C	Descora a solução	X	A molécula é quiral

Problema 2 Determinação de calores de combustão **10 pontos**

Devido às dificuldades crescentes em utilizar fontes de energia convencionais, tem-se estudado uma série de combustíveis alternativos, muitos deles provenientes de resíduos agrícolas, como por exemplo o bagaço de cana de açúcar. Para avaliar as suas capacidades como combustíveis é necessário determinar os seus calores de combustão.

Para determinar o calor de combustão de sólidos utiliza-se um calorímetro de bomba, que consiste numa determinada massa de água contida num recipiente adiabático, dentro do qual, se introduz outro recipiente metálico de paredes grossas, que se fecha hermeticamente. Este dispositivo, denominado de bomba calorimétrica, é onde ocorre a combustão completa (com excesso de O_2) da amostra que se pretende estudar, a qual é convertida em $\text{CO}_2(\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Através da variação de temperatura do calorímetro pode-se conhecer o calor de combustão da amostra, que é praticamente independente da pressão.

Uma amostra de 0,1120 g de ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$) queimada numa bomba calorimétrica produz um aumento de temperatura em 3,66°C. A queima, no mesmo equipamento de uma amostra de 0,1552 g de bagaço de cana produz um aumento de temperatura de 3,44°C.

Dados



Entalpia de combustão padrão de ácido benzóico*: -3224 kJ/mol

*Este valor é praticamente idêntico à sua energia interna de combustão.

Entalpia de combustão padrão do carbono (carvão): - 34,80 kJ/g.

Entalpia de formação padrão do CO₂: -393 kJ/mol

Entalpia de formação padrão da água líquida: -286 kJ/mol

Entalpia de formação padrão do vapor de água: -242 kJ/mol

Capacidade calorífica específica da água líquida: 4,18 J/g·°C

Massas molares dos elementos:

M(X)/g.mol⁻¹ C: 12,01 H: 1,01 O: 16,00

Equivalências de unidades:

1 lb = 454 g

1 BTU = 1053,36 J

tF = 1,8tC + 32

Onde tF é a temperatura expressa em °F e tC expressa em °C

2.1) Escreva a equação química que representa a reação de combustão do ácido benzóico em condições padrões, especificando o estado de agregação das substâncias.

2.2) Qual é o valor da capacidade calorífica do calorímetro utilizado?

2.3) Qual o valor da entalpia de formação molar do ácido benzóico?

2.4) Qual o valor do calor de combustão do bagaço de cana por unidade de massa?

2.5) Se pretendermos substituir o carvão utilizado numa caldeira por bagaço de cana, que massa de bagaço de cana será necessária para substituir uma tonelada de carvão?

2.6) Qual o valor da entalpia padrão de vaporização molar da água?

2.7) A IUPAC recomenda a utilização do sistema internacional de unidades, contudo alguns países utilizam outros sistemas. Como tal é necessário com frequência converter as unidades destes sistemas. Por exemplo, no Reino Unido, utiliza-se o sistema inglês de unidades, no qual a libra (lb) é a unidade de massa, a British Thermal Unit (BTU) é a unidade de energia e o grau Fahrenheit é utilizado como unidade de temperatura. Que valor terá a capacidade calorífica específica da água líquida expressa em BTU/lb·°F?

Problema 3 Titulações ácido-base

10 pontos

Entregou-se a um estudante quatro amostras líquidas diferentes (A, B, C, D) para que determinasse sua composição quantitativa. No caminho do laboratório, extraviou-se a lista que identificava cada amostra. A única informação que o estudante recorda é que os compostos podiam ser:

• hidróxido de sódio, carbonato de sódio, carbonato ácido de sódio, misturas binárias compatíveis com algumas das substâncias anteriormente citadas.

O estudante não quis pedir uma nova lista ao professor e decidiu, ele mesmo, identificar e quantificar cada amostra realizando diferentes experimentos, utilizando para isso soluções padrões de HCl e KOH (ambas de concentração 0,1000 mol/L) e os indicadores, fenolftaleína e alaranjado de metila. Abaixo apresentamos os resultados obtidos pelo estudante, os quais permitiram identificar e quantificar os componentes de cada amostra:

Amostra A.

São necessários 15,3 mL do ácido para titular uma alíquota de 10,0 mL da amostra, utilizando fenolftaleína como indicador. Quando se adiciona alaranjado de metila à solução resultante da citada titulação e continua-se titulando, ainda são consumidos outros 33,2 mL de ácido para chegar ao ponto final desta segunda titulação.

Amostra B.

Ao adicionar fenolftaleína a uma alíquota de 10,0 mL da amostra se observa aparecimento de uma coloração rosada muito pálida. Quando, em seguida, adiciona-se alaranjado de metila e titula-se com o ácido, ocorre uma mudança de cor quando o volume consumido atinge 38,5 mL.

Amostra C.

São necessários 24,3 mL de ácido para titular uma alíquota de 10,0 mL da amostra ao utilizar fenolftaleína como indicador. Ao tomar outra idêntica alíquota da amostra e titular com alaranjado de metila, como indicador, gastam-se 48,6 mL do ácido.

Amostra D.

Ao titular com ácido uma alíquota de 10,0 mL da amostra, usando fenolftaleína como indicador, consumiu-se 40,0 mL do ácido. Adicionou-se, em seguida, um excesso controlado de ácido, ferveu-se, esfriou-se e titulou-se o excesso



com uma solução padrão da base, verificou-se que o volume de base necessário coincide com o excesso de ácido que havia sido adicionado.

Com base nas informações dadas, complete o seguinte quadro na Folha de Respostas

A M O S T R A	Compo- nente (s) na amostra	Equação(es) global(is) da(s) reação(ões) que ocorre(m) ao titular, tendo como indicador:		g/L de cada compo- nente na amostra
		Fenolftaleína	Alaranjado de metila	
A				
B		X		
C				
D			X	

DADOS: • Massas Molares (g/mol):

M(Na) = 23,0 M(H) = 1,00 M(C) = 12,0 M(O) = 16,0

• Tabela de intervalo de viragem dos indicadores:

Indicador	Intervalo de viragem (pH)	Cor da forma ácida	Cor da forma básica
Fenolftaleína	8,0 - 9,8	Incolor	Vermelho
Alaranjado de metila	3,1 - 4,4	Vermelho	Alaranjado

DADOS: • Massas Molares (g/mol):

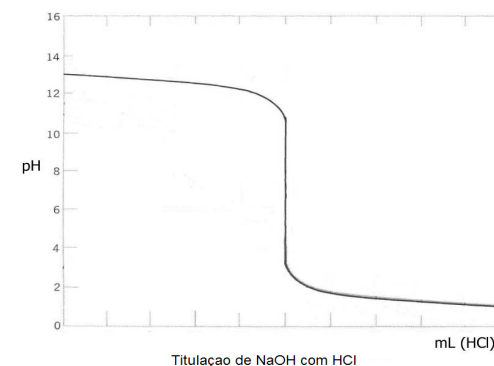
M(Na) = 23,0 M(H) = 1,00 M(C) = 12,0 M(O) = 16,0

Tabela de intervalo de viragem dos indicadores:

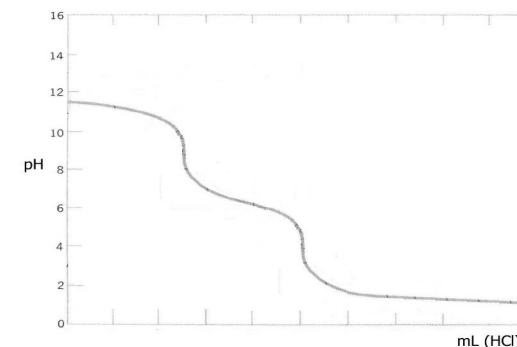
Indicador	Intervalo de viragem (pH)	Cor da forma ácida	Cor da forma básica

Fenolftaleína	8,0 - 9,8	Incolor	Vermelho
Alaranjado de metila	3,1 - 4,4	Vermelho	Alaranjado

Curvas de Titulação:



Titulação de NaOH com HCl



Titulação de Na₂CO₃ com HCl

Problema 4 Hidrocarbonetos halogenados. Formação e transformações **10 pontos**

Os derivados halogenados dos hidrocarbonetos, salvo raras exceções, são todos produtos de síntese de laboratório. Por exemplo, tanto a monobromação do (2R,3R)-2-bromo-3-metilpentano (I) (n.e. 120-121 °C) com Br₂ em presença de



- 4.1) Desenhe as estruturas de I e II.
- 4.2) Que tipo de reação ocorre quando se faz a halogenação de I? Escreva a equação química.
- 4.3) Analisando a estereoquímica da reação do inciso 4.2:
- (a) Marque quais estereoisômeros são formados:
 enantiômeros diastereoisômeros compostos meso
- (b) Diga se os compostos obtidos são quirais:
 Sim Não
- (c) Diga se a mistura de reação apresenta atividade óptica:
 Sim Não
- d) Nomeie os estereocentros nos compostos obtidos (R ou S). Para sua representação utilize as projeções de Fischer.
- 4.4) Escreva a equação química da reação de II com Br₂.
- 4.5) Na reação do inciso 4.4, Que estereoisômeros se formam? Para sua explicação use projeções em cavalete e Fischer.
- 4.6) Como se pode realizar, experimentalmente, a bromação do (2R,3R)-2-bromo-3-metilpentano (I)? Marque com um X a resposta ou respostas corretas:
- a) Misturando o Br₂ com o bromoalcano (I) à temperatura ambiente _____.
 b) Misturando o Br₂ com o bromoalcano (I) à temperatura ambiente em presença de luz _____.
 c) Tratando o bromoalcano com N-bromosuccinimida (NBS) e aquecendo em refluxo _____.
- 4.7) Das propostas que aparecem a seguir, marque com um X, como se pode realizar, experimentalmente, a reação do Br₂ com o (E)-3-metil-2-penteno (II).
- a) Aquecer o Br₂ com II, sob refluxo, utilizando CCl₄ como solvente _____.
 b) Adicionar, gota a gota, o Br₂ dissolvido em CCl₄ a II em uma temperatura entre 0 - 5 °C _____.
- 4.8) Escreva a equação da reação em que o composto I reage com metóxido de

sódio em metanol.

- a) o produto da reação é ópticamente ativo?
 Sim Não

Problema 5 Obtenção do dicromato de potássio

10 pontos

O dicromato de sódio e o de potássio são os compostos de cromo mais importantes na indústria. No ramo têxtil (algodão, lã, seda) são usados na preparação dos banhos de mordentes. No campo da galvanotecnica, apresentam uma variedade de usos na proteção de superfícies de aços e de metais como o magnésio, alumínio e suas ligas. São adicionados nas tubulações de petróleo cru e nas de água de sistemas refrigerantes, como inibidores da corrosão. Também têm sido utilizados na fabricação de pigmentos, em litografia, na limpeza de materiais de vidro, em fotografia, etc. Na química analítica, as soluções de dicromato de potássio são usadas em titulações volumétricas redox, devido a seu caráter oxidante e sua condição de padrão primário. Para todas estas aplicações o dicromato de sódio é preferido por ser mais barato, porém o dicromato de potássio apresenta a vantagem de não ser higroscópico.

Todos os compostos de Cr (VI) são muito tóxicos por ingestão, inalação e por contacto com a pele e têm sido confirmados como agentes cancerígenos humanos. Por estas razões sua manipulação, transporte, armazenagem e tratamento de resíduos devem ser realizados sob medidas adequadas de segurança.

Um químico deve obter K₂Cr₂O₇ no laboratório e dispõe de apenas um composto de cromo: o Cr(CH₃CO₂)₃. Ele propõe o seguinte esquema de trabalho:

- A. Tratar o Cr(CH₃CO₂)₃ dissolvido em excesso de KOH(aq) até obter a dissolução do precipitado formado.
- B. Reagir a solução resultante com excesso de H₂O₂ a 3% em massa.
- C. Aquecer até a ebulição para eliminar o excesso de H₂O₂.
- D. Acidificar com CH₃CO₂H glacial.
- E. Esfriar a solução em banho de gelo, filtrar e lavar os cristais obtidos.

- 5.1) Escreva as equações iônicas balanceadas que representam as reações químicas de formação e dissolução do precipitado obtido no passo A.



- 5.2) Qual é o caráter ácido-base do precipitado formado?
- 5.3) Escreva o nome e o número de coordenação do íon complexo presente na solução resultante no passo A.
- 5.4) Escreva a equação iônica balanceada que representa a reação que ocorre no passo B.
- 5.5) Partindo-se de 0,01 mol de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ e utilizando-se um volume três vezes maior de H_2O_2 a 3% em massa (densidade $1,000 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) que o determinado estequiometricamente, qual o volume (expresso em mL) de solução de H_2O_2 que deve empregar-se?
- 5.6) Represente a estrutura de Lewis da molécula de H_2O_2 .
- 5.7) Escreva a equação iônica balanceada que representa a reação de decomposição que ocorre no passo C.
- 5.8) Escreva as equações iônicas balanceadas que representam os equilíbrios presentes na solução ácida resultante no passo D (não leve em conta o equilíbrio da água).
- 5.9) Levando em conta os seguintes dados:

T/°C	Solubilidade em g por 100 g de H_2O	
	KCH_3CO_2	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
0	217	5
20	256	12
40	323	26

Você considera que os cristais de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ obtidos serão relativamente puros? Marque com um X a resposta correta.

<input type="checkbox"/>	Não, porque de acordo com a técnica experimental utilizada, os cristais de dicromato de potássio ficam muito contaminados com acetato de potássio.
<input type="checkbox"/>	Sim, porque as impurezas ficam dissolvidas nas águas-mães.

<input type="checkbox"/>	Não, devido às solubilidades de ambas as substâncias.
--------------------------	---

5.10) Nas mesmas condições do item 5.6, qual é a massa máxima de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (expressa em g) que teoricamente pode obter-se?

5.11) Se não se aquece à ebulição antes de acidificar (no passo D), continua-se a obter $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?. Marque com um X a resposta correta

<input type="checkbox"/>	Não, uma vez que o íon dicromato é reduzido em meio ácido.
<input type="checkbox"/>	Sim, ao acidificar, a espécie que é sempre estável é o dicromato de potássio.
<input type="checkbox"/>	Não, o que se obtém é o cromato de potássio.

Dados:

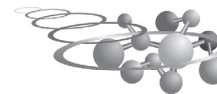
X	H	C	O	K	Cr
M(X)/g.mol ⁻¹	1,01	12,0	16,0	39,1	52,0
Z(X)	1	6	8	19	24

Par redox	E°/V	Par redox	E°/V
meio ácido		meio básico	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33	$\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	-0,13
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	0,68	$\text{HO}^{2-}/\text{OH}^-$	0,88
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	1,77	$\text{O}_2/\text{HO}^{2-}$	-0,08

Problema 6 Razões Isotópicas

10 pontos

Os elementos químicos são, em geral, misturas de isótopos. A composição isotópica de um elemento químico é relativamente constante. As razões isotópicas (RI) ou quocientes entre as quantidades dos diferentes isótopos de um elemento numa amostra podem ser determinados por Espectrometria de Massas (EM). Esta técnica é suficientemente sensível para detectar pequenas



variações das razões isotópicas dos elementos nas diferentes amostras. Estas variações nas razões isotópicas têm sido aplicadas para detectar adulteração em suco de laranja. De fato a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (R) em um material de origem vegetal depende do tipo de planta, assim, a adição de açúcar da cana ou xarope de milho a um suco natural de laranja é facilmente detectável. O procedimento geral consiste na conversão total do carbono contido na amostra em CO_2 por combustão completa. O CO_2 é então ionizado formando íons positivos mono-carregados cuja massa pode determinar-se mediante EM. A espécie $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{2+}$ aparece com uma massa de 44 u.m.a. enquanto que com massa 45 u.m.a. aparecem as espécies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{2+}$ e $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$.

As razões isotópicas relativas para o elemento carbono são expressas como:

$$\delta^{13}\text{C} / \text{‰} = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{referencia}}) / R_{\text{referencia}}] \cdot 1000$$

Onde R_{amostra} e $R_{\text{referencia}}$ são os quocientes $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ na amostra e no padrão ou referencia, respectivamente. $R_{\text{referencia}}$ se toma como 0,0112372. Os valores reportados de para a cana de açúcar e o milho são de -20 a -8‰ e para os cítricos de -35 a -22‰.

Os produtos da combustão completa de dois lotes de suco de laranja, comercializados como livres de edulcorantes, foram examinados mediante a técnica antes descrita, encontrando-se os resultados mostrados na tabela abaixo. As intensidades dos sinais são proporcionais ao número de espécies formadas.

m / u.m.a.	Intensidade relativa dos sinais	
	Lote 1	Lote 2
44 ± 0,01	131,25	140,18
45 ± 0,01	1,597	1,730

126

Determine se estes lotes podem ser certificados como livres de edulcorantes (SMRF ou sacarose de cana).

Lote 1

1.1 R_{amostra} : _____

1.2 $\delta^{13}\text{C}$: _____

1.3 Certificável: Sim ____ Não ____

Lote 2

1.4 R_{amostra} : _____

1.5 $\delta^{13}\text{C}$: _____

1.6 Certificável: Sim ____ Não ____

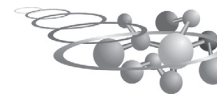
Dados

Isótopo	Massa / u.m.a.	Abundância natural média / %
^{12}C	12,000000	98,90
^{13}C	13,003355	1,10
^{16}O	15,994915	99,762
^{17}O	16,999131	0,038
^{18}O	17,999160	0,200

127

São as paixões e não os interesses que constroem
o mundo.

Sen. Virgílio Távora



XIV Olimpíada Iberoamericana de Química

La Habana, Cuba, 2009.

Instruções gerais para o exame prático.

1. Durante todo o tempo em que estiver no laboratório, você deverá estar equipado com a bata, óculos de segurança e luvas que lhe são fornecidos. Você pode usar a sua bata e os seus óculos se lhe derem autorização.
2. Espera-se que os estudantes trabalhem de forma segura e sociável e que conservem limpo o material e a bancada de trabalho. Pergunte ao assistente de laboratório se tiver alguma dúvida relativa às normas de segurança.
3. Este exame prático tem a duração de 4:30 horas e é constituído por 2 problemas experimentais. Você pode realizar os problemas práticos na ordem que desejar.
4. Antes de iniciar o seu trabalho experimental leia cuidadosamente todo o exame prático e analise as folhas de respostas. Identifique onde está todo o material que vai utilizar. Você tem 30 minutos para ler o exame e planejar o trabalho experimental.
5. Comece a prova quando for dado o sinal de início.
6. Você tem 4 horas para executar todo o exame e registrar os seus resultados nas folhas de respostas.
7. Para medir com as pipetas você deverá utilizar unicamente a pêra de borracha.
8. É proibido comer no laboratório. Você pode pedir autorização ao assistente de laboratório para ir ao banheiro ou para beber água.
9. Escreva todas as suas respostas com caneta esferográfica (Não use o lápis).
10. No cabeçalho de cada folha de respostas escreva o seu nome e o seu código de identificação (este está indicado no seu local de trabalho).
11. Você só poderá usar o material que lhe for fornecido e a sua calculadora.
12. Em caso de necessitar de mais reagentes ou de repor algum material de vidro ou outro dirija-se ao assistente de laboratório. Isto será penalizado com 1 (um) ponto por cada solicitação.
13. O número de algarismos significativos nas respostas numéricas deve estar de acordo com o erro experimental

14. Você deverá escrever todas as suas respostas nos espaços reservados para esse fim nas folhas de respostas. O que for escrito fora desses espaços não será qualificado. Também não escreva nada na parte de trás das folhas. Se necessitar de folhas de rascunho para cálculos ou substituir alguma(s) folha(s) de resposta por outra(s) solicite ao assistente de laboratório.
15. Será dado um aviso 15 minutos antes do final do tempo previsto para a prova.
16. Quando ouvir o sinal de terminar, você deverá parar de trabalhar imediatamente, caso contrário, o problema que estiver fazendo será anulado.
17. Quando terminar o exame você deve colocar todas as folhas no envelope que recebeu e somente deverá fechá-lo na presença do assistente de laboratório que lhe entregará um recibo. Só as folhas que estiverem dentro do envelope fechado serão corrigidas e classificadas.
18. Você não pode sair do laboratório sem que lhe seja dada autorização.
19. É imprescindível que entregue o enunciado do exame com o seu nome e o seu código.

Resíduos químicos e material de vidro.

1. Os resíduos químicos devem ser colocados nos recipientes apropriados.
2. O material de vidro quebrado deve ser colocado no recipiente para descarte de vidro.

Limpeza.

1. Ao terminar deixe o seu local de trabalho limpo e arrumado.

Soluções e reagentes (1 conjunto por estudante).

60 mL de solução de HCl (1:1)	12 pedaços de Zn
120 mL de solução de $K_2Cr_2O_7$	15 mL de solução de difenilamina
150 mL de solução de KI (0,2 mol/L)	40 mL de solução de KIO_3 (0,1 mol/L)
200 mL de solução Tampão A	110 mL de solução Tampão B
50 mL de solução de amostra problema	35 mL de solução de H_3AsO_3 (0,03 mol/L)
120 mL de solução de uma mistura (mezcla) ácida (H_2SO_4 - H_3PO_4)	
120 mL de solução de uma mistura (mezcla) ácida (H_2SO_4 - H_3PO_4)	

**Material fornecido (1 kit completo para cada estudante).**

2 buretas de 50 mL	2 buretas de 100 mL
3 Erlenmeyer de 100 mL	4 Erlenmeyer de 250 mL
3 Erlenmeyer de 500 mL	6 béqueres de 100 mL
2 béqueres de 150 mL	3 béqueres de 250 mL
1 pisseta de água destilada	1 cronômetro
2 suportes universais	1 pinça de buretas individual
1 pinça de buretas dupla	2 pipetas de 5 mL
2 pipetas de 10 mL	1 proveta de 25 mL
1 proveta de 100 mL	3 funis de 60 mm
6 funis pequeno	1 vareta de vidro
1 péra de borracha	Papel de filtro
Lápis cristalográfico (marcador de vidro)	Algodão

PROBLEMA PRÁTICO 1:

Determinação do íon ferro em um comprimido de fumarato ferroso (fumarato de Fe(II))

Introdução:

A anemia (do grego, "sem sangue"), é uma doença do sangue caracterizada por uma diminuição anormal do número de glóbulos vermelhos (eritrócitos ou hemácias) ou no seu conteúdo de hemoglobina. As hemácias estão encarregadas de transportar o oxigênio para o resto do organismo, e as pessoas anêmicas apresentam um quadro clínico característico da deficiência de oxigênio nos tecidos periféricos.

Existem diferentes tipos de anemia. A anemia ferropênica é a mais freqüente e resulta de um déficit de ferro, o qual origina alteração na síntese da hemoglobina. O tratamento habitual para este tipo de anemia são os suplementos de ferro, por exemplo, em forma de sulfato ferroso e fumarato ferroso. Sem dúvida que as formas de ferro presentes no fumarato ferroso são melhor toleradas que as do sulfato e provocam menos efeitos secundários. Os comprimidos de fumarato ferroso contêm o ferro necessário para a formação e o funcionamento dos glóbulos vermelhos que levam o oxigênio através do fluxo sanguíneo. Este suplemento deve ser tomado apenas por pessoas que sofrem de anemia ferropênica ou grávidas (já que a grávida necessita de ferro adicional para o feto).

Por tudo o que se acabou de dizer é necessário controlar a qualidade dos comprimidos comerciais de fumarato ferroso, em particular através da determinação do seu conteúdo em ferro. Para isso se utilizará o método volumétrico de oxidação-redução que utiliza a titulação com uma solução padrão de dicromato de potássio, na presença de um indicador redox: a difenilamina.

Procedimento Experimental:

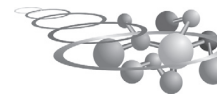
Trabalhe simultaneamente com três alíquotas (réplicas) da amostra

1. Tome uma alíquota de 10,0 mL da solução do comprimido (amostra problema) e transfira para um Erlenmeyer de 100 mL.
2. Adicione com cuidado aproximadamente 10 mL de HCl (1:1).
3. Incline o Erlenmeyer e junte cuidadosamente 3 pedaços de Zn.
4. Coloque um funil na boca do Erlenmeyer.
5. Deixe reagir durante 15 min, agitando regularmente com cuidado.
6. Lave as paredes do funil e do Erlenmeyer com água destilada e retire o funil.
7. Coloque um pedaço de algodão em um funil e filtre a solução para eliminar o Zn excedente, recolhendo o filtrado em um Erlenmeyer de 500 mL.
8. Lave várias vezes com água destilada o Erlenmeyer original e o algodão.
9. Dilua o filtrado com água destilada até obter um volume aproximado de 300 mL.
10. Adicione com cuidado aproximadamente 25 mL da mistura aquosa de H_2SO_4 e H_3PO_4 .
11. Adicione 6 gotas do indicador difenilamina.
12. A seguir, utilizando uma bureta de 50,0 mL, titule cada réplica (alíquota) com a solução padrão de $K_2Cr_2O_7$, até o aparecimento de uma cor violeta persistente que não sofra alteração com adição de mais titulante. Agite fortemente durante todo o ensaio de titulação.

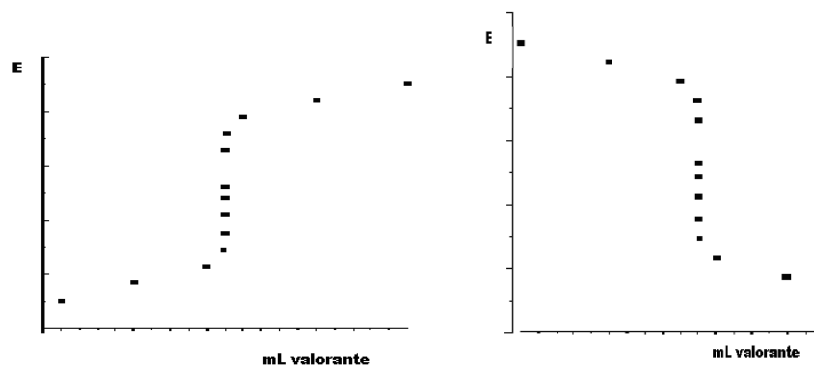
FOLHA DE RESPOSTAS PROBLEMA PRÁTICO Nº 1

Código da amostra (muestra) _____

Solução padrão de $K_2Cr_2O_7$: 1 mL da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ equivale a 0,00250 g de ferro.



- Escreva a equação iônica balanceada que representa a reação de titulação.
- Indique qual das duas curvas de titulação apresentadas abaixo se ajusta ao processo de titulação realizado. _____



Curva A

Curva B

- O ponto de equivalência da titulação encontra-se no ponto médio do salto de potencial da curva?

_____ SIM _____ NÃO

- Escreva a equação iônica balanceada que representa a reação com os pedaços de zinco.

- Os pedaços de Zn são eliminados para evitar possíveis interferências durante a titulação.

_____ SIM _____ NÃO

- Assinale com um X a(s) possível(is) razão(ões) para que a titulação seja efetuada com um volume grande de solução:

___ Para se observar melhor a alteração de cor no ponto final da titulação.
 ___ Para diminuir a $[H^+]$ e assim diminuir o potencial do sistema do agente oxidante
 ___ Para consumir menos titulante

- O ácido fosfórico forma um complexo muito estável e incolor com o

Fe^{3+} . Assinale com um X a(s) consequência(s) da adição deste ácido na titulação que acaba de realizar:

___ Diminui o potencial do sistema do agente redutor.
 ___ Evita que a cor do Fe^{3+} interfira na detecção visual do ponto final.
 ___ Possibilita a utilização da difenilamina como indicador redox nesta determinação.
 ___ Aumenta o salto de potencial em torno do ponto final da titulação.

- Volume de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ consumido na titulação de cada alíquota:

Alíquota da amostra	Volume consumido (mL)
1.	
2.	
3.	

Volume de solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ a utilizar nos cálculos: _____ mL

- Conteúdo de Fe no comprimido, expresso em % (m/m).

Considere que a solução de amostra fornecida para analisar contém 2,5 g de comprimido dissolvido em 250 mL.

RESULTADO FINAL: % (m/m) de Fe no comprimido = _____ %

Utilize o quadro abaixo para realizar os cálculos da pergunta 9.

Dados:

- E^0 do sistema $Cr_2O_7^{2-}/Cr(III) = 1,33 V$
- E^0 do sistema $Fe(III)/Fe(II) = 0,77 V$
- E^0 do sistema $Zn(II)/Zn = -0,76 V$
- Zona de viragem (ΔE) da difenilamina = 0,73 a 0,79 V

Equação de Nernst:
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$



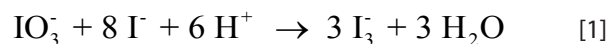
PROBLEMA PRÁTICO 2

Determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação

Introdução

O conhecimento e o controle de uma reação química requerem a determinação de parâmetros cinéticos tais como: constantes de velocidade, ordens cinéticas e energias de ativação, que resultam das distintas reações químicas elementares que constituem o mecanismo da reação. Este conhecimento é importante para o domínio em profundidade da reação, tanto do ponto de vista experimental e teórico, como do ponto de vista da engenharia necessária para levar esse processo à escala piloto ou industrial em reatores projetados para tal finalidade.

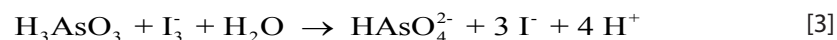
A reação que se estuda neste experimento é:



Esta reação tem um mecanismo complexo de várias etapas, no qual, a etapa lenta determina a ordem de reação e a velocidade da reação total, que se expressa por:

$$-d[\text{IO}_3^-]/dt = k [\text{IO}_3^-]^m [\text{I}^-]^n [\text{H}^+]^p \quad [2]$$

Onde m , n e p são as ordens de reação relativas a cada reagente, as quais vão ser determinadas pelo método das velocidades iniciais de Van't Hoff. As velocidades iniciais são determinadas por meio da seguinte reação indireta, que é muito mais rápida que a estudada:



Quando o ácido arsenioso é consumido completamente os íons triiodeto ficam livres e, se há amido presente na solução, pode-se detectar este momento na reação [1], em face da formação de um complexo fortemente colorido, entre o amido e o diiodo contido no triiodeto.

As velocidades iniciais podem ser calculadas, segundo a fórmula:

$$v_0 = \Delta[\text{IO}_3^-] / t \quad [4]$$

Onde t é o tempo transcorrido até o aparecimento da cor azul do complexo. A variação da concentração do iodato pode ser determinada a partir da concentração inicial do H_3AsO_3 consumido na reação [3].

Procedimento Experimental

- 1- Encha as buretas com as soluções tampões (buffer) A e B, e com a solução 0,2 mol/L de iodeto de potássio.
- 2- Utilize o quadro abaixo, onde se indicam os volumes necessários de cada solução, para preparar cada experiência,

Soluções	Experiências			
	I	II	III	IV
H_3AsO_3	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL
KIO_3	5 mL	10 mL	5 mL	5 mL
Buffer A	65 mL	60 mL	40 mL	-
Buffer B	-	-	-	65 mL
KI	25 mL	25 mL	50 mL	25 mL

- 3- Transfira para um Erlenmeyer os volumes das soluções de H_3AsO_3 , KIO_3 (utilizando pipetas) e do tampão indicados para a experiência I no quadro acima, e agite o Erlenmeyer para favorecer a mistura dos componentes
- 4- Transfira para um béquer, o volume da solução de KI indicado para a experiência I.
- 5- Adicione a solução contida no béquer (passo 4) à solução contida no Erlenmeyer (passo 3) e, simultaneamente, ligue o cronômetro e agite.
- 6- Pare o cronômetro quando surgirem os primeiros indícios da coloração azul e anote a leitura do tempo.
- 7- Repita os passos de números 3 a 6 para as experiências II, III e IV.

FOLHA DE RESPOSTAS

Determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação

2.1. Anote a leitura do tempo de cada experiência

Experiências	t / s
I	
II	
III	
IV	



Exame Prático - OIAQ

Destaques

2.2. Após o consumo de todo o ácido arsenioso, a quantidade de iodato transformado mantém a seguinte relação com a quantidade do ácido arsenioso consumido:

- A metade O triplo Um terço Igual

2.3. Escreva as concentrações iniciais de IO_3^- e I^- e a velocidade inicial (v_0) em relação ao iodato para cada experiência e complete o quadro seguinte.

Exp	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	$[\text{IO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{I}^-]$ (mol/L)	v_0 (mol/L·s)
I	$1,30 \times 10^{-5}$			
II	$1,29 \times 10^{-5}$			
III	$1,17 \times 10^{-5}$			
IV	$2,58 \times 10^{-5}$			

2.4. Determine as ordens de reação em relação ao H^+ , IO_3^- e I^- mediante a aplicação do método das velocidades iniciais (até os centésimos) e escreva a aproximação a número inteiro nos parêntesis.

Ordem de reação do IO_3^- = _____ (_____)

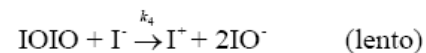
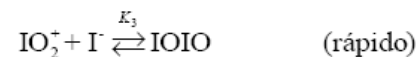
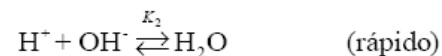
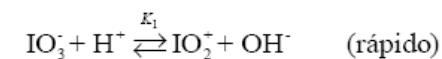
Ordem de reação do I^- = _____ (_____)

Ordem de reação do H^+ = _____ (_____)

2.5. Escreva o valor médio da constante de velocidade específica (utilizando as ordens inteiras)

2.6. Escreva a equação de velocidade para a reação estudada

2.7. Responda, utilizando os conceitos de constante de equilíbrio e de velocidade de reação, se o mecanismo seguinte é consistente com a expressão de velocidade escrita anteriormente.



Seguido de outras reações rápidas que satisfaçam à equação geral.

Sim

Não

136

137