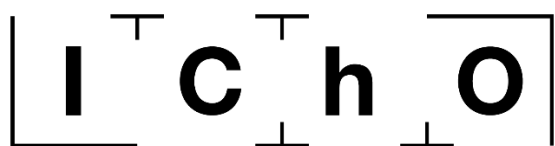


EXAME PRÁTICO



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

24-07-2019



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,
DE LA RECHERCHE
ET DE L'INNOVATION

Instruções gerais

- Este caderno de práticas contém 29 páginas.
- Antes de iniciar o exame prático, o comando **Read** será dado. Você terá 15 minutos para ler o caderno do exame. Você deve apenas **ler** durante esse tempo; **não escreva nem use a calculadora**.
- Você pode começar a trabalhar assim que o comando **Start** for dado. Você terá **5 horas** para completar o exame.
- Você pode executar as tarefas em qualquer ordem, mas é **aconselhado começar pelo problema P1**.
- Todos os resultados e respostas devem estar escritos claramente, com caneta, **nas respectivas áreas destinadas a eles**, nos papéis do exame. Respostas escritas fora das caixas de resposta não receberão nota.
- Se você precisar de papel para rascunho, use o verso das folhas do exame. Lembre-se que, **o que estiver fora das áreas destinadas às respostas não receberá nota**.
- A versão oficial em inglês do caderno de exame está disponível se você requisitar e serve apenas para esclarecer alguma dúvida.
- Se você precisar deixar o laboratório (para ir ao banheiro ou beber ou comer alguma coisa), levante o cartão apropriado. Um assistente de laboratório irá acompanhá-lo
- Prateleiras acima da bancada não devem ser usadas durante a tarefa por questão de igualdade de condições.
- Você deve seguir as regras de segurança dadas nos regulamentos da IChO. Se você quebrar as regras de segurança, você receberá apenas uma advertência do assistente de laboratório. Qualquer violação de regras de segurança depois da primeira advertência resultará na sua expulsão do laboratório e anulação do seu exame prático.
- Substâncias químicas e equipamentos de laboratório, salvo indicação em contrário, serão repostos ou substituídos sem penalidade, apenas para o primeiro incidente. Cada incidente futuro resultará na dedução de 1 ponto dos seus 40 pontos do exame prático.
- O supervisor de laboratório dará um aviso quando faltar 30 minutos para o comando **Stop**.
- Você deve parar imediatamente o que estiver fazendo ao ouvir o comando **STOP**. Desobedecer o comando **STOP** ou permanecer escrevendo por mais de 1 minuto, incorrerá em anulação do exame prático.
- Após dado o comando **STOP**, o supervisor do laboratório virá até você para assinar sua folha de respostas.
- Após o supervisor e você assinarem, coloque o seu caderno de exame no envelope apropriado para ir à correção, juntamente com a sua amostra e a placa cromatográfica (TLC).

Regras de segurança no laboratório

- Você deve usar jaleco e mantê-lo abotoado. O calçado deve ser fechado de modo a cobrir todo o pé e o calcanhar.
- Sempre use óculos de proteção, ou seus óculos de grau, quando estiver trabalhando no laboratório. Não use lentes de contato.
- Não coma nem beba no laboratório. Gomas de mascar não são permitidas.
- Trabalhe somente na área reservada para você. Mantenha arrumada sua área de trabalho e a área comum.
- É proibido realizar experimentos não autorizados. Nenhuma modificação nos experimentos deve ser feita.
- Não pipete com a boca. Use a pró-pipeta.
- Limpe, imediatamente, os líquidos derramados ou vidros quebrados na bancada ou no chão.

- Tudo que foi desperdiçado deve ser descartado de forma adequada para evitar contaminação ou outros danos. Soluções aquosas diluídas e não perigosas podem ser descartadas na pia. Resíduos orgânicos devem ser descartados no recipiente próprio e fechado.

Constantes físicas e equações

Neste exame, assumimos que as atividades de todas as espécies aquosas são bem aproximadas por sua respectiva concentração em mol L⁻¹. Para simplificar ainda mais as fórmulas e expressões, a concentração padrão $c^0 = 1 \text{ mol L}^{-1}$ é omitida.

Constante de Avogadro:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Constante universal dos gases:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pressão padrão:

$$p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Pressão Atmosférica:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero na escala Celsius:

$$273,15 \text{ K}$$

Constante de Faraday:

$$F = 9,649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt hora:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Constante de Planck:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Velocidade da luz no vácuo:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Carga elementar:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Força elétrica:

$$P = \Delta E \times I$$

Eficiência energética:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Relação de Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda$$

Equação do gás ideal:

$$pV = nRT$$

Energia livre de Gibbs:

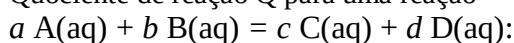
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0$$

$$\Delta_r G^0 = -n F E_{\text{cell}}^0$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Quociente de reação Q para uma reação



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Equação Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Equação Nernst–Peterson:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

na qual Q é o quociente de reação da meia reação de redução

$$\text{Em } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Lei de Beer–Lambert:

$$A = \epsilon l c$$

Equações de velocidade de forma integrada:

- Ordem zero:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Primeira ordem:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Segunda ordem:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Meia-vida para um processo de primeira ordem:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Número de massa média M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Massa molar média M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Índice de polidispersão I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Nota

A unidade de concentração molar é “M” ou “mol L⁻¹”:

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Tabela periódica

1																	18		
1 H 1,008		2										13		14	15	16	17	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 24,31		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 72,63	33 As 74,92	34 Se 78,97	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 95,95	43 Tc -	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
55 Cs 132,9		56 Ba 137,3		57-71	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	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 -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm -	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
89 Ac -	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Definições dos códigos de riscos do GHS

Os códigos de riscos do GHS (frases H) associadas aos materiais utilizados estão indicadas nos problemas. Seus significados são os seguintes.

Riscos físicos

H225 Líquido e vapor altamente inflamável.
H226 Líquido e vapor inflamável.
H228 Sólido inflamável.
H271 Pode causar incêndio ou explosão; oxidante forte.
H272 Pode intensificar o fogo; oxidante.
H290 Pode ser corrosivo para metais.

Riscos para a saúde

H301 Tóxico se ingerido.
H302 Perigoso se ingerido.
H304 Pode ser fatal por ingestão e por penetração nas vias respiratórias.
H311 Tóxico em contato com a pele.
H312 Nocivo em contato com a pele.
H314 Causa queimadura na pele e lesões oculares graves.
H315 Causa irritação da pele.
H317 Pode causar uma reação alérgica na pele.
H318 Provoca graves lesões oculares.
H319 Causa séria irritação nos olhos.
H331 Tóxico se inalado.
H332 Nocivo se inalado.
H333 Pode ser nocivo se inalado.
H334 Pode causar alergia ou asma ou dificuldade respiratória se inalado.
H335 Pode causar irritação respiratória.
H336 Pode causar sonolência ou tontura.
H351 Suspeito de causar câncer.
H361 Suspeito de prejudicar a fertilidade ou o feto.
H371 Pode causar danos aos órgãos.
H372 Causa dano aos órgãos por exposição prolongada ou repetida.
H373 Pode causar dano aos órgãos por exposição prolongada ou repetida.

Riscos ambientais

H400 Muito tóxico para a vida aquática.
H402 Nocivo para a vida aquática.
H410 Muito tóxico para a vida aquática com efeito de longa duração.
H411 Tóxico para a vida aquática com efeito duradouro.
H412 Nocivo para a vida aquática com efeito duradouro.

Reagentes

Para todos os problemas

Reagentes	Rotulado como	Códigos de risco do GHS
Água deionizada em: - Frasco de lavagem (bancada) - Frasco plástico (bancada) - Vasilha grande com água (capela)	Deionized Water	Não apresenta perigo
Etanol, em um frasco lavador	Ethanol	H225, H319
Amostra de vinho branco, 300 mL, em frasco plástico âmbar	Wine sample	H225, H319

Para o problema P1

Reagentes	Rotulado como	Códigos de risco do GHS
4-nitrobenzaldeído, 1,51 g em frasco de vidro âmbar	4-nitrobenzaldehyde	H317, H319
Eluente A, 20 mL em frasco de vidro	Eluent A	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Eluente B, 20 mL em frasco de vidro	Eluent B	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone [®] (peroxomonossulfato de potássio) 7,87 g em frasco plástico	Oxone[®]	H314
Amostra de 4-nitrobenzaldeído para TLC	TLC standard	H317, H319

Para o problema P2

Reagentes	Rotulado como	Códigos de risco do GHS
Solução 1 M tiocianato de potássio, 20 mL, em frasco plástico.	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
Solução 0,00200 M tiocianato de potássio, 60 mL, em frasco plástico.	KSCN 0.00200 M	Não apresenta perigo
Solução 1 M de ácido perclórico, 10 mL, em frasco plástico	HClO₄	H290, H315, H319
Solução 0,00200 M de ferro(III), 80 mL, em frasco plástico	Fe(III) 0.00200 M	Not hazardous
Solução 0,000200 M de ferro(III), 80 mL, em frasco plástico	Fe(III) 0.000200 M	Not hazardous
Solução 0,3% de peróxido de hidrogênio, 3 mL, frasco de vidro âmbar	H₂O₂	Not hazardous

Para o problema P3

Reagentes	Rotulado como	Códigos de risco do GHS
Solução de iodo 0,01 M, 200 mL em garrafa plástica marrom	I_2	H372
Solução de tiosulfato de sódio 0,03 M, 200 mL em garrafa plástica	$Na_2S_2O_3$	Não perigoso
Solução 1 M NaOH, 55 mL em frasco plástico	NaOH	H290, H314
Solução 2,5 M de ácido sulfúrico, 80 mL em frasco plástico	H_2SO_4	H290, H315, H319
Solução 0,5 M de iodeto de potássio, 25 mL em frasco plástico	KI	H372
Iodato de potássio, <i>ca</i> 100 mg (massa exata está escrita no rótulo), em frasco de vidro	KIO_3	H272, H315, H319, H335
Solução de amido, 25 mL em frasco plástico	Starch	Não perigoso

Equipamentos**Para todos os problemas**

Equipamento pessoal	Quantidade
Pró-pipeta (pera de borracha)	1
Óculos de segurança	1
Garrafa plástica de 1 L para descarte orgânico, rotulada “ Organic waste ”	1
Toalhas de papel	15 folhas
Limpadores de papel de precisão	30 folhas
Espátula (grande)	1
Espátula (pequena)	1
Cronômetro	1
Lápis	1
Borracha	1
Caneta preta	1
Caneta de marcar vidro	1
Régua	1

Equipamento compartilhado	Quantidade
Lâmpada UV para visualização de TLC	2 por laboratório
Colorímetro	5 por laboratório
Luvas	Todos os tamanhos (P, M, G, GG) disponíveis sob pedido para um assistente de laboratório
Balde de gelo	1 por laboratório

Para o problema P1

Equipamento pessoal	Quantidade
Suporte universal com:	1
- Garra com braçadeira pequena	2
- Garra com braçadeira grande	1
Erlenmeyer esmerilhado, 100 mL	1
Erlenmeyer esmerilhado, 50 mL	1
Condensador de refluxo	1
Aquecedor com agitação magnética	1
Recipiente (cuba de vidro) para cristalização	1
Barra de agitação magnética (“peixinho”)	1
Kitassato	1
Funil de Büchner com adaptador de borracha	1
Saco com fecho com 3 unidades de papel de filtro	1
Placa de Petri	1
Câmara de eluição, rotulada “ TLC elution chamber ”	1
Saco com fecho com 3 placas TLC (com indicador de fluorescência), rotulado com o código do estudante	1
Capilares TLC (na placa de Petri)	4
Pinça de plástico	1
Bastão de vidro	1
Proveta, 25 mL	1
Béquero, 150 mL	2
Funil de plástico	1

Pipeta de plástico descartável	2
Frasco de vidro âmbar, para amostra TLC, 1,5 mL, com tampa, rotulado C e R	2
Frasco de vidro âmbar pré-pesado, 10 mL, com tampa, rotulado com o Código do estudante	1
Recuperador (“pescador”) de barra magnética	1

Para o problema P2

Equipamento pessoal	Quantidade
Pipeta volumétrica, 10 mL	1
Pipeta graduada, 10 mL	3
Pipeta graduada, 5 mL	3
Estante de tubo de ensaio	1
Tubo de ensaio	15
Tampa de tubo de ensaio	7
Cubeta de colorímetro, caminho ótico 1,0 cm	2
Béquer, 100 mL	2
Pipeta de plástico descartável	15

Para o problema P3

Equipamento pessoal	Quantidade
Suporte de laboratório com garra para bureta	1
Bureta, 25 mL	1
Funil de vidro	1
Erlenmeyer, 100 mL	3
Erlenmeyer, 250 mL	3
Béquer, 150 mL	1
Béquer, 100 mL	2
Balão volumétrico, 100 mL, com tampa	1
Pipeta volumétrica, 50 mL	1
Pipeta volumétrica, 25 mL	1
Pipeta volumétrica, 20 mL	1
Proveta, 25 mL	1
Proveta, 10 mL	1
Proveta, 5 mL	1
Pipeta plástica descartável	3
Parafilm	20 folhas

Problema P1 13% do total	Questão	Rendimento	Pureza	TLC	P1.1	P1.2	Total
	Pontos	12	12	8	2	3	37
	Nota						

Problema P1 – Tornando ecológica a oxidação do nitrobenzaldeído

Nas últimas décadas, químicos têm tentado substituir reagentes prejudiciais usados no processo de oxidação de modo a reduzir a formação produtos indesejáveis. Neste problema, peroxomonossulfato de potássio foi escolhido como agente oxidante, porque ele produz somente sulfatos salinos não-tóxicos e não poluentes. Ele é aqui fornecido como Oxone^R.

Além disso, a própria reação é executada numa mistura de água e etanol, os quais são classificados como “solventes verdes”.

Sua tarefa é realizar a oxidação do 4-nitrobenzaldeído, para recrystalizar o produto, comparar eluentes TLC e checar a pureza do produto usando TLC.

Nota: Descartes de eluente e etanol devem ser depositados no frasco marcado “ORGANIC WASTE”.

Procedimento

I. Oxidação do 4-nitrobenzaldeído

1. **Misture** 20 mL de água e 5 mL de etanol.
2. **Insira** a barra magnética no frasco Erlenmeyer com boca esmerilhada de 100 mL.
3. **Transfira** a amostra pré-pesada de 1,51 gramas de 4-nitrobenzaldeído para o frasco Erlenmeyer. **Adicione** toda a mistura de água/etanol previamente preparada. **Ponha** o Erlenmeyer na braçadeira presa ao suporte de ferro. Inicie agitando a mistura, depois adicione a quantidade pré-pesada de 7,87 g do Oxone.
4. Monte o condensador de refluxo afrouxando a garra grande e ajuste a garra. (veja Figura 1). **Levante** seu cartão HELP. Um assistente de laboratório virá para ligar a água e ajustar a placa de aquecimento.
5. **Aqueça** a mistura reacional com um refluxo suave (cerca de 1 gota por segundo) durante 45 minutos. A marca no aquecedor corresponde ao valor necessário para obter um refluxo suave.

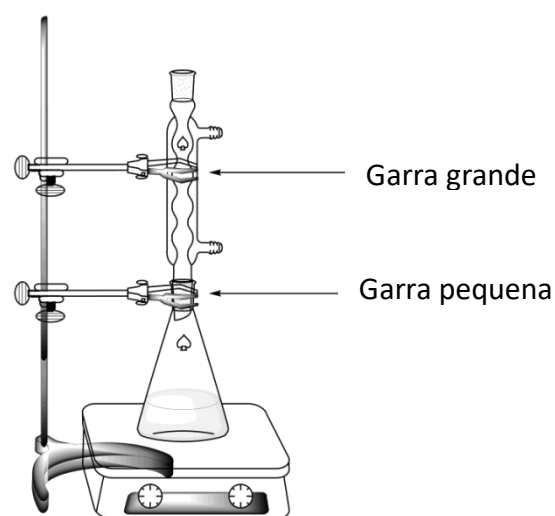


Figura 1. Montagem para aquecimento da mistura reacional sob refluxo

6. **Desligue** o aquecimento na placa de aquecimento e agitação. **Remova** a placa de aquecimento e deixe a mistura de reação esfriar por 10 minutos. Em seguida, **coloque** o recipiente contendo a mistura reacional, no recipiente para cristalização, preenchido com um banho de gelo-água. **Deixe** descansar por mais 10 minutos.
7. **Monte** um aparelho de filtração a vácuo (veja a Figura 2) usando um funil de Büchner, um papel de filtro e um kitassato, que deve ser fixado ao suporte de laboratório com a garra pequena. Levante seu cartão HELP. Um assistente de laboratório virá e mostrará como conectar o kitassato à fonte de vácuo.

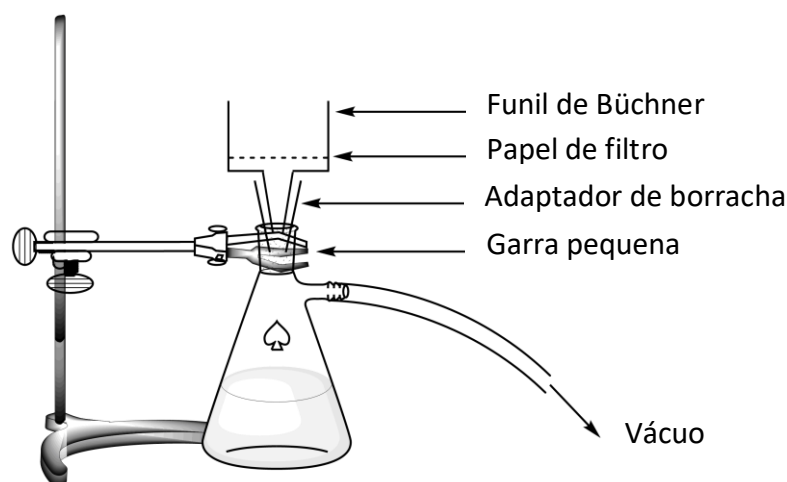


Figura 2. Montagem para a filtração a vácuo

8. Coloque o papel de filtro de modo a cobrir todos os orifícios do funil de Büchner e **molhe** com água.
9. **Transfira** a suspensão do produto bruto para o funil de Büchner e **aplique** vácuo. **Lave** o sólido completamente com água deionizada (pelo menos 4×20 mL).
10. **Mantenha** a sucção a vácuo por 5 minutos para pré-secar o produto. **Desconecte** a fonte de vácuo. **Use** a pequena espátula para transferir uma ponta da espátula do produto no frasco de vidro âmbar de 1,5 mL, rotulado **C**. **Feche** o frasco e guarde-o para a parte III.
11. **Transfira** todo o restante do sólido para o Erlenmeyer de boca esmerilhada de 50 mL.
12. **Descarte** o filtrado no frasco rotulado com “Organic waste” e lave o kitassato e o funil de Büchner com etanol e água. **Use** o frasco rotulado com “Organic waste” para descartar resíduos de etanol.

II. Recristalização do produto

1. **Misture** 9 mL de água e 21 mL de etanol.
2. **Realize** a recristalização do produto bruto contido no Erlenmeyer de 50 mL com a quantidade apropriada desta mistura água / etanol, usando a mesma configuração que para o

aquecimento a refluxo (ver Figura 1). **Levante** seu cartão HELP. Um assistente de laboratório virá para ligar a água e ajustar a placa de aquecimento. **Adicione** o solvente pelo topo do condensador.

3. Uma vez que o produto tenha cristalizado, **use** o mesmo procedimento descrito anteriormente (I.7 a I.10) para coletar o sólido. **Use** a espátula pequena para transferir uma ponta de espátula do produto recristalizado no frasco de vidro âmbar de 1,5 mL, rotulado **R**. **Feche** o frasco e guarde-o para a parte III.

4. **Transfira** o sólido purificado no frasco pré-pesado etiquetado com o seu Código do Estudante. **Feche** o frasco.

5. **Descarte** o filtrado no frasco rotulado como “Organic waste” e levante seu cartão HELP. Um assistente de laboratório virá para desligar a água do condensador.

III. Análise TLC

1. **Prepare** a câmara de eluição. **Preencha** a câmara de eluição com o eluente A até cerca de 0,5 cm de altura. **Cubra** com uma placa de Petri. **Espere** que o eluente sature a atmosfera na câmara de eluição.

2. **Prepare** suas amostras. Você recebeu uma amostra de 4-nitrobenzaldeído em um frasco de vidro âmbar rotulado como padrão TLC (referido como **S** na TLC). Você também reservou uma pequena amostra do seu produto bruto (frasco **C**) e o seu produto recristalizado (frasco **R**) em outros dois frascos de vidro âmbar. **Adicione** cerca de 1 mL de etanol em cada um desses frascos para dissolver as amostras.

3. **Prepare sua placa TLC**. Use um lápis para **desenhar** cuidadosamente a linha de partida (1 cm acima da borda inferior da placa) e **marque** as posições a fim de detectar as 3 amostras. **Rotule-as** como **S** (material de partida), **C** (produto bruto) e **R** (produto recristalizado), como descrito na Figura 3. No canto superior esquerdo da placa, **escreva** seu **Código de estudante**. No canto superior direito da placa, **escreva** o eluente que você usou (primeiro **Eluente A**, depois **Eluente B**). **Aplique** as três amostras na placa, usando capilares.

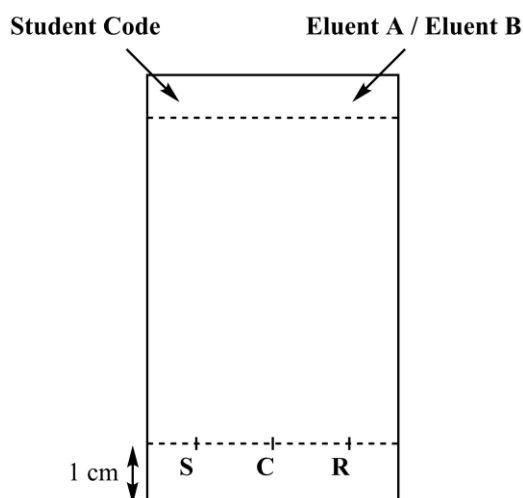


Figura 3. Preparação da placa TLC

4. **Execute** a análise de TLC. Usando uma pinça, **insira** a placa de TLC na câmara de eluição e cubra-a com a placa de Petri. **Deixe** o eluente atingir aproximadamente 1 cm abaixo do topo da

placa. Usando uma pinça, **remova** a placa, marque a frente do eluente com um lápis e deixe a placa secar ao ar.

5. **Visualize** a placa TLC. **Coloque** a placa TLC sob a lâmpada UV mantida na bancada de uso coletivo. Com um lápis, **circule** todos os pontos visíveis.

6. **Descarte o eluente no frasco rotulado com “Organic waste”.**

7. **Repita** as etapas 1, 3, 4, 5, e 6 com o eluente B.

8. **Coloque** suas placas no saco com fecho com o seu código do estudante.

Resultados da sua análise de TLC (**complete** os esquemas com seus resultados). Você pode usar estes desenhos para fazer um esquema de suas placas TLC que podem ajudá-lo a responder às seguintes perguntas. O esquema não será avaliado.

Eluent A	Eluent B
S C R	S C R

Ao final do exame, seu supervisor de laboratório recolherá os seguintes itens:

- frasco de vidro rotulado com o seu **Código do Estudante** contendo o seu produto recristalizado;
- Placas TLC A e B em saco com fecho rotulado com o seu **Código do Estudante**.

Itens entregues		
Produto recristalizado	☐	
TLC placa A	☐	
TLC placa B	☐	
Assinaturas Estudante Supervisor do Lab		

Questões

9. **Proponha** uma estrutura para o produto orgânico final a partir da reação de 4-nitrobenzaldeído e Oxone[®].

10. Com base nos seus resultados na análise de TLC, responda às seguintes perguntas.

- Qual eluente é melhor para acompanhar o progresso da reação?

☐ **A** ☐ **B**

- O produto bruto (C) contém traços de 4-nitrobenzaldeído.

☐ **Verdadeiro** ☐ **Falso**

- O produto recristalizado (R) contém traços de 4-nitrobenzaldehyde.

☐ **Verdadeiro** ☐ **Falso**

Problema P2 14% do total	Questão	Calibração	Determinação de Ferro	P2.1	P2.2	P2.3	Determinação estequiométrica	P2.4	P2.5	Total
	Pontos	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Nota									

Problema P2. A idade do ferro no vinho

O ferro é um elemento que pode ser encontrado naturalmente no vinho. Quando sua concentração ultrapassa 10 a 15 mg por litro, a oxidação de ferro(II) a ferro (III) pode levar a uma perda de qualidade, por meio da formação de precipitados. Portanto, é necessário avaliar o teor de ferro no vinho durante sua produção.

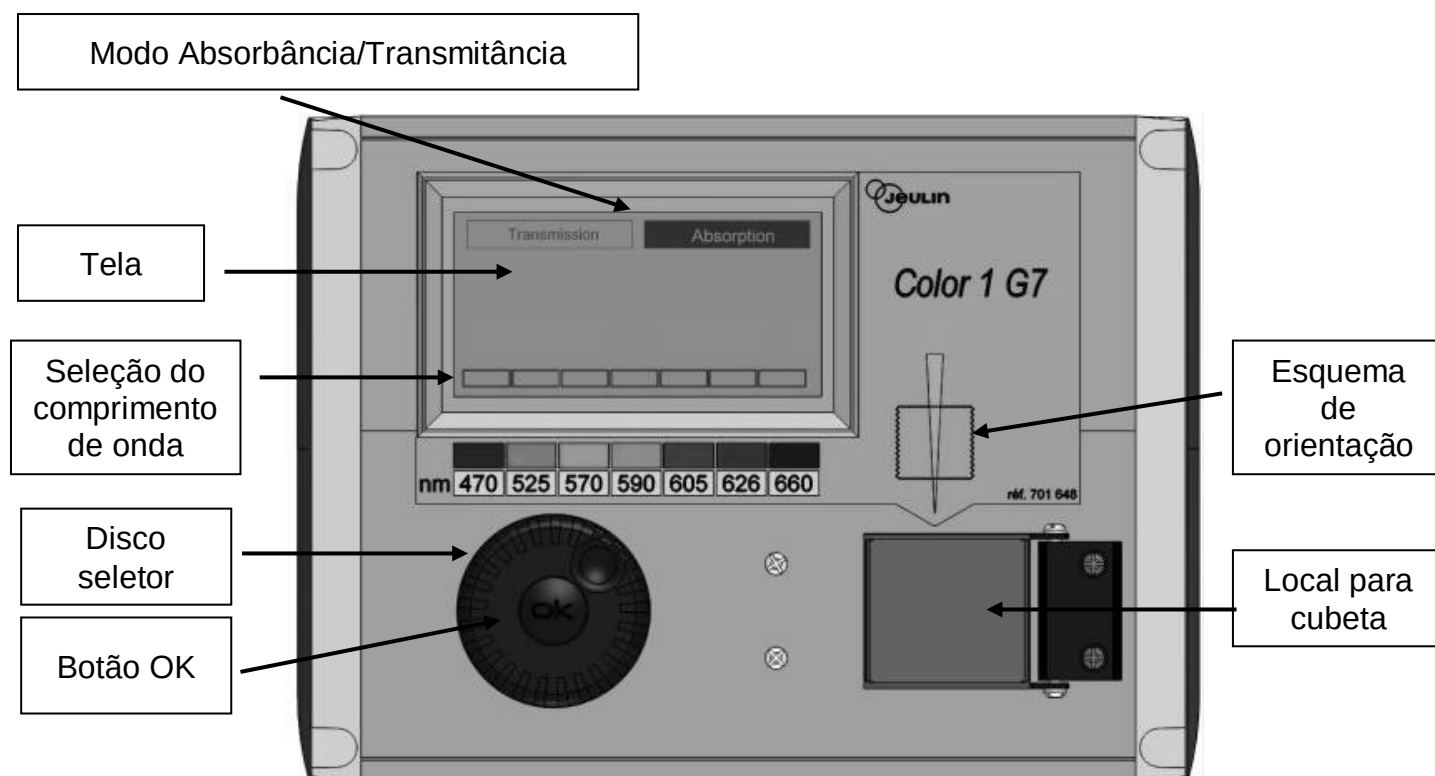
Dada a baixíssima concentração de espécies de ferro, um complexo colorido de ferro (III) com tiocianato SCN^- como ligante é usado para determinar a quantidade de ferro por meio de medidas espectrofotométricas.

Sua tarefa é determinar a concentração total de ferro do vinho branco fornecido, usando espectrofotometria, e determinar a estequiometria do complexo tiocianato – ferro(III).

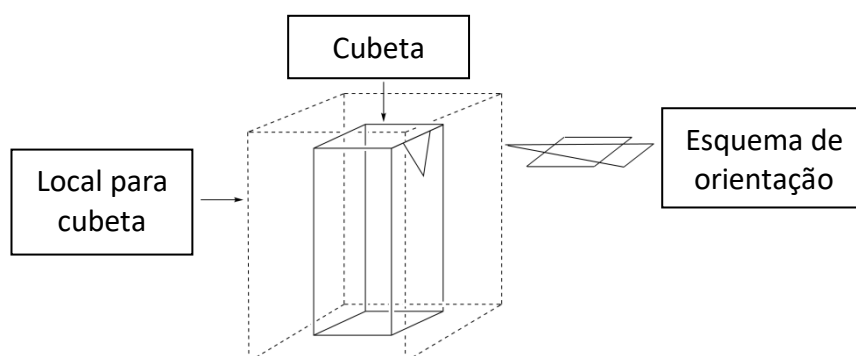
ATENÇÃO

- Nessa tarefa, são fornecidas para você duas soluções de ferro (III) e duas soluções de tiocianato de potássio de diferentes concentrações. Tenha cuidado para não confundi-las.
- Uma vez que as soluções estiverem prontas para as medidas espectrofotométricas, registre a absorbância em até uma hora após a adição de tiocianato.
- Quando você precisar de um colorímetro, levante seu cartão HELP. Um assistente de laboratório fornecerá a você um colorímetro rotulado. Você terá acesso exclusivo a esse colorímetro por até 15 minutos. O assistente de laboratório terá o acesso ao colorímetro de volta assim que você terminar de usá-lo ou quando os 15 minutos tiverem terminado. Se nenhum colorímetro estiver disponível no exato momento, você será adicionado a uma lista de espera.
- Instruções para o uso do colorímetro são apresentadas na página seguinte.
- Você pode solicitar o uso do colorímetro apenas 3 vezes para esse problema.

Instruções para o uso do colorímetro



- Conecte o colorímetro.
- Verifique se “Absorbance” está destacado. Se não estiver, gire o disco seletor até que uma linha tracejada apareça em volta de “Absorption” e então pressione o botão OK.
- Gire o disco seletor até que uma linha tracejada apareça em volta do comprimento de onda desejado (470 nm). Pressione o botão OK.
- Coloque a cubeta com cerca de 3 cm de altura da solução do branco no local para cubeta. Tenha cuidado para escolher a orientação correta (observe o esquema de orientação no colorímetro, o raio está na direção da seta amarela, veja a figura abaixo), e empurre a cubeta para baixo até atingir a posição final. Feche a tampa.
- Gire o disco seletor até que uma linha tracejada apareça em volta de “Absorbance” e então pressione o botão OK. Usando o disco seletor, selecione “Calibration” quando essa opção estiver em destaque e pressione o botão OK.
- Espere até que a tela mostre 0,00 (ou -0,00).
- Coloque a cubeta com cerca de 3 cm de altura da solução analisada no local para cubeta. Feche a tampa.
- Leia o valor da absorbância.



I. Determinação do teor de ferro no vinho

Nessa parte, você irá precisar de uma solução 0,000200 M de ferro(III) e de uma solução 1 M de tiocianato de potássio.

Procedimento

11. **Prepare** 6 tubos adicionando a cada tubo o volume solicitado das soluções fornecidas, como descrito na tabela abaixo.

Tubo #	1	2	3	4	5	6
Solução 0,000200 M de ferro (III)	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Solução 1 M de ácido perclórico	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL
Vinho					10,0 mL	10,0 mL
Solução de peróxido de hidrogênio					0,5 mL	0,5 mL
Água deionizada	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

12. **Tampe** os tubos e **homogeneíze**.

13. **Adicione** 1,0 mL de solução 1 M de tiocianato de potássio aos tubos 1, 2 3, 4 e 5. Não adicione ao tubo 6. **Tampe** and **homogeneíze**.

14. Quando todos os tubos estiverem prontos, **levante** seu cartão HELP para conseguir um colorímetro com um assistente de laboratório.

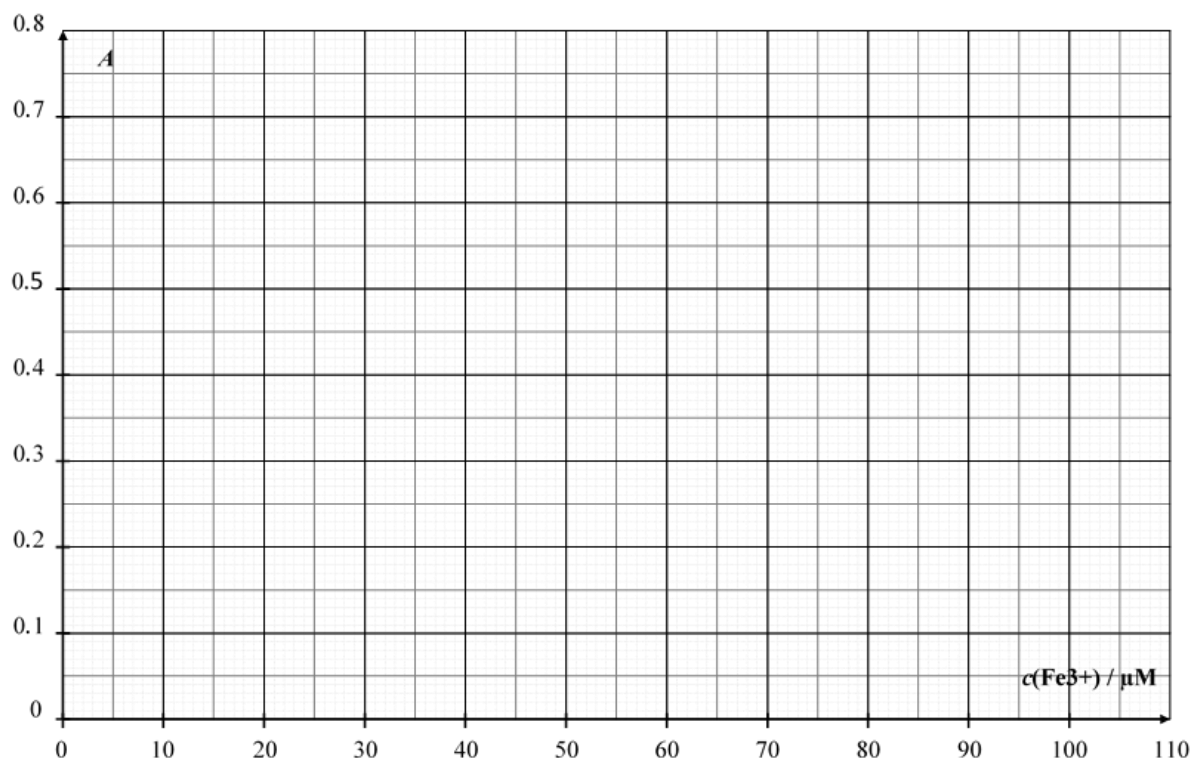
15. **Prepare** o colorímetro usando o procedimento descrito anteriormente (veja a página 18). **Ajuste** o comprimento de onda em 470 nm. **Use** água deionizada para o branco.

16. **Registre** a absorbância de cada tubo (1 a 6) nesse comprimento de onda. **Anote** os resultados na tabela a seguir. **Levante** seu cartão HELP para liberar o colorímetro.

Tubo #	1	2	3	4	5	6
Absorbância (em 470 nm)						
Concentração analítica de Fe^{3+} no tubo $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
Código do colorímetro						

Questions

1. **Faça o gráfico** da absorbância A dos tubos **1** a **4** em função da concentração analítica de Fe^{3+} no tubo.



- Na tabela a seguir marque as células correspondentes aos dados que você irá usar para construir a sua curva de calibração.

Tubo #	1	2	3	4
Valores de absorbância usados na curva de calibração				

2. Usando o gráfico anterior e os dados que você escolheu, **desenhe** a linha reta de calibração no gráfico anterior e **determine** a concentração analítica de Fe^{3+} (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) no tubo 5.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{TUBO 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

Se você não conseguiu calcular $c(\text{Fe}^{3+})$, o valor $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$ pode ser usado no resto do problema.

3. **Calcule** a concentração em massa, em mg por litro, de ferro no vinho branco estudado.

$$c_m(\text{ferro}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{mg L}^{-1}$$

II. Determinação da estequiometria do complexo

Nessa parte, você irá precisar de solução 0,00200 M de ferro (III) e de solução 0,00200 M de tiocianato de potássio.

Procedimento

Na parte I desse problema nós usamos a cor do complexo ferro(III)-tiocianato para determinar a concentração de ferro na amostra de vinho. A parte II desse problema tem como objetivo investigar a estequiometria do complexo $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (a coordenação da água não é mostrada), em que a e b são inteiros não maiores que 3.

Para essa parte são fornecidas a você as seguintes soluções aquosas:

- Solução de ferro (III) 0,00200 M (já acidificada) (80 mL)
- Solução de tiocianato de potássio 0,00200 M (80 mL)

Você também tem tubos de ensaio (com tampas que você pode lavar e secar), pipetas graduadas, uma cubeta, um colorímetro (que você pode requisitar), e qualquer outro material de laboratório na sua bancada que você considerar achar útil.

1. **Preencha** as primeiras três linhas da tabela a seguir com os valores de volume que permitirão que você determine a estequiometria do complexo, por medidas espectrofotométricas. *Você não precisa preencher todas as colunas.* **Calcule** a fração molar de ferro (III) em cada tubo usando a seguinte equação.

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

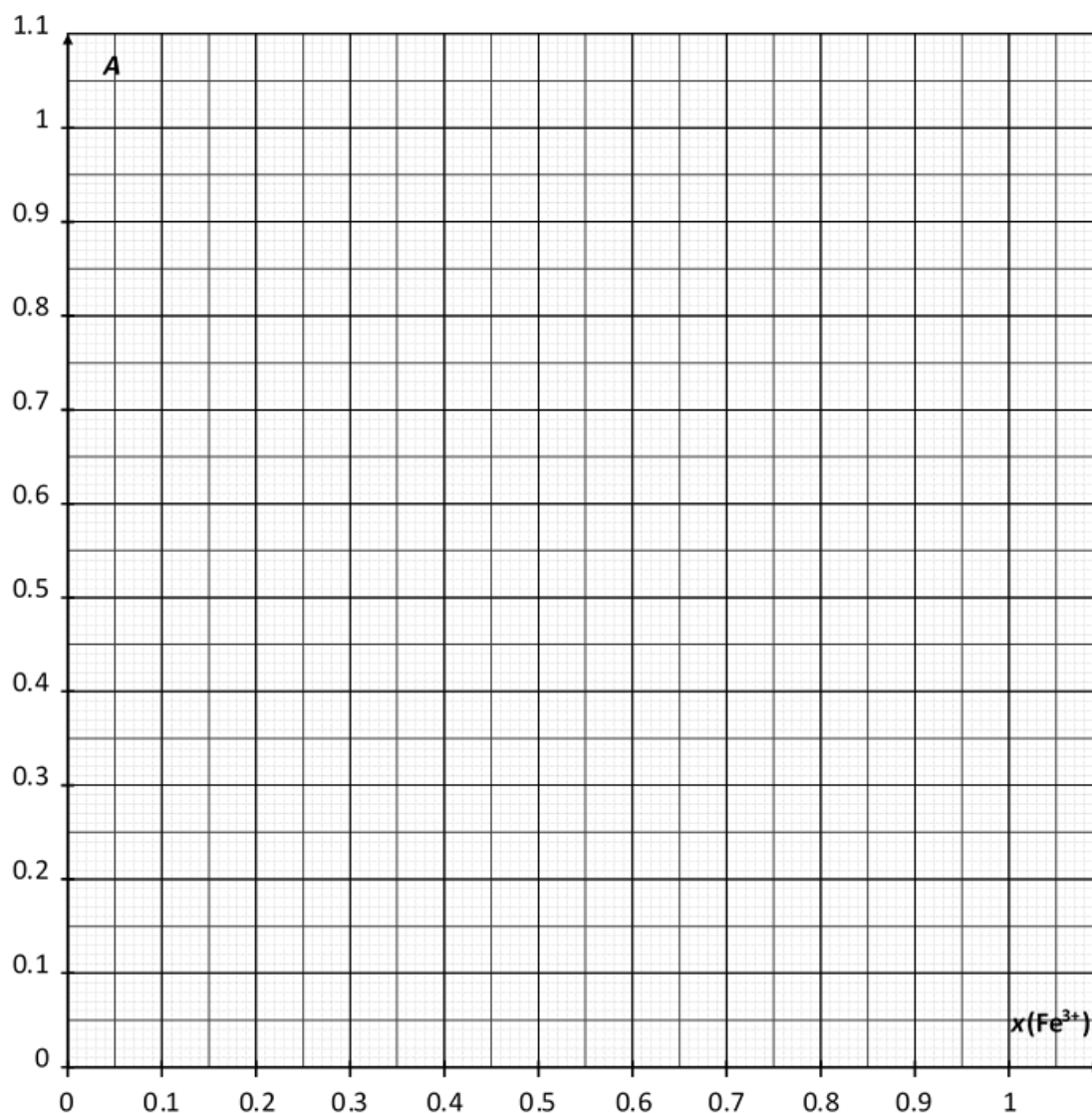
Tubo #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume de solução 0,00200 M de ferro(III) $V_{\text{Fe(III)}}$ / mL									
Volume de solução 0,00200 M de tiocianato de potássio V_{SCN^-} / mL									
Fração molar de ferro(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbância (em 470 nm)									
Código do colorímetro									

2. **Prepare** os tubos. Quando todos os tubos estiverem prontos, **levante** seu cartão HELP para conseguir um colorímetro com um assistente de laboratório.
3. **Prepare** o colorímetro usando o procedimento descrito anteriormente (veja a página 18). **Ajuste** o comprimento de onda em 470 nm. **Use** água deionizada para o branco.

4. **Registre** a absorbância de cada tubo nesse comprimento de onda. **Anote** os resultados na tabela anterior.

Questões

5. **Faça o gráfico** da absorbância A dos tubos em função da fração molar de ferro (III) $x(\text{Fe}^{3+})$.



6. Baseado nos resultados dos experimentos que você realizou, **determine** a estequiometria do complexo $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$.

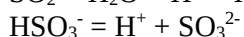
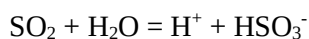
$a =$ _____

$b =$ _____

Problema P3 13% do total	Questão	Titulação I	Titulação II	Titulação III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total
	Pontos	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Nota									

Problema P3. Vinho para guardar

O dióxido de enxofre, SO_2 , é usado como conservante no vinho. Quando o SO_2 é adicionado ao vinho, ele pode reagir com a água levando à formação de íons bissulfito, HSO_3^- e prótons, H^+ . O bissulfito também pode ser convertido em sulfito, SO_3^{2-} , pela perda de um segundo próton.



Essas três formas diferentes de dióxido de enxofre na água podem reagir com substâncias presentes no vinho, tais como acetaldeído, pigmentos, açúcares etc. formando produtos **P**. A concentração total de dióxido de enxofre é a soma da concentração das formas “livres” (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) e **P**

A concentração de conservantes é regulada porque os sulfitos e o dióxido de enxofre podem ser prejudiciais para algumas pessoas. Na UE, o teor máximo total de dióxido de enxofre é fixado em 100 mg L^{-1} para vinho tinto e 150 mg L^{-1} para branco ou rosé.

Sua tarefa é determinar, por titulação iodométrica, a concentração total de dióxido de enxofre do vinho branco fornecido.

Procedimento

I. Padronização da solução de tiosulfato de sódio.

- Você recebeu uma amostra de cerca de 100 mg de iodato de potássio puro KIO_3 . A massa exata está escrita no rótulo do frasco. **Anote-a** na tabela abaixo.
- Prepare** 100 mL de solução de iodato de potássio no balão volumétrico de 100 mL, utilizando toda a amostra de iodato de potássio sólido e água deionizada. Esta solução é chamada **S**.
- Em um Erlenmeyer de 100 mL, **adicione**:
 - 20 mL de solução **S**, usando uma pipeta volumétrica;
 - 5 mL de solução de iodeto de potássio (0,5 M), usando uma proveta de 5 mL;
 - 10 mL de solução de ácido sulfúrico (2,5 M) usando uma proveta de 10 mL.
- Agite** o Erlenmeyer, **cubra-o** com Parafilm e **deixe-o** no armário, por pelo menos cinco minutos.
- Encha** a bureta com a solução de tiosulfato fornecida, usando um béquer. **Titule** o conteúdo do Erlenmeyer, com agitação constante. Quando o líquido ficar amarelo pálido, **adicione** 10 gotas da solução de amido e continue titulando até que a solução se torne incolor. **Registre** o volume da titulação, V_1 .
- Repita** o procedimento (etapas 3-5) quando necessário.

Massa de iodato de potássio. (anote o valor no rótulo)	
Análise n°	V_1 / mL
1	
2	
3	
Valor considerado V_1 / mL	

II. Padronização da solução de iodeto

- Com uma pipeta volumétrica, **transfira** 25 mL da solução de iodo, rotulada I_2 , para um Erlenmeyer de 100 mL.
- Titule** o conteúdo do Erlenmeyer com a solução de tiosulfato de sódio. Quando o líquido ficar amarelo pálido, **adicione** 10 gotas da solução de amido e **continue titulando** até que a solução se torne incolor. **Registre** o volume de titulação, V_2 .
- Repita** o procedimento (etapas 1-2) quando necessário.

Análise n°	V_2 / mL
1	
2	
3	
Valor considerado V_2 / mL	

III. Determinação de dióxido de enxofre total

1. Com uma pipeta volumétrica, **transfira** 50 mL de vinho para um Erlenmeyer de 250 mL.
2. **Adicione** 12 mL da solução de hidróxido de sódio (1 M), usando uma proveta de 25 mL. Cubra o frasco com Parafilm, **agite** o conteúdo e deixe agir por pelo menos 20 minutos.
3. **Adicione** 5 mL da solução de ácido sulfúrico (2,5 M) e cerca de 2 mL de solução de amido usando uma pipeta de plástico descartável graduada.
4. **Titule** o conteúdo do Erlenmeyer com a solução de iodo na bureta, até que uma cor escura apareça, e persista por pelo menos 15 segundos. **Registre** o volume de titulação, V_3 .
5. **Repita** o procedimento (etapas 1-4) quando necessário.

Análise n°	V_3 / mL
1	
2	
3	
Valor considerado V_3 / mL	

Questões

1. Escreva abaixo as equações balanceadas de todas as reações que ocorrem durante a padronização da solução de tiosulfato de sódio.

2. Calcule a concentração molar da solução de tiosulfato de sódio. A massa molar de iodato de potássio é $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g mol}^{-1}$.

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$
Se você não conseguir calcular $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, use o valor de $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ no restante do problema.

3. **Calcule** a concentração molar da solução de iodeto.

$$c(I_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

Se você não conseguir calcular $c(I_2)$, use o valor de $c(I_2) = 0,00700 \text{ mol L}^{-1}$ no restante do problema.

4. **Escreva abaixo** a equação da reação entre o iodo I_2 e o dióxido de enxofre SO_2 , assumindo que o dióxido de enxofre é oxidado para íons sulfato, SO_4^{2-} .

5. **Calcule** a concentração em massa, em mg por litro, de dióxido de enxofre total no vinho. A massa molar do dióxido de enxofre é $M(SO_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$.

$$c_m(SO_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg L}^{-1}$$

PENALIDADES

Incidente #	Assinatura do estudante	Assinatura do supervisor de laboratório
1 (sem penalidade)		
2		
3		
4		
5		