

PROVA PRÁTICA



Making science together!

2019-07-24



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE ET
DE LA JEUNESSE

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

Instruções Gerais

- Este enunciado é constituído por 27 páginas.
- Antes de começar a prova prática, ser-lhe-á dado o comando de **Read** (Leitura). Tem 15 minutos para a ler. Durante este período só poderá **ler** a prova. **Não pode escrever nem utilizar a calculadora.**
- Pode começar a trabalhar assim que ouvir a palavra **Start**. Tem **5 horas** para completar toda a prova.
- Pode começar pela ordem que quiser, mas recomenda-se que **comece pelo problema P1**.
- Todos os resultados e respostas **devem ser escritos na prova nos locais das respostas e a caneta**. Tudo o que for escrito fora desses locais não será classificado.
- Se necessitar papel para rascunho utilize a parte de trás desta prova. Lembre-se que, **nada do que escrever fora das áreas destinadas às respostas será classificado**.
- Está disponível a **versão oficial** desta prova **em Inglês**. Pode solicitá-la para esclarecimento de qualquer dúvida.
- Se necessitar de sair do laboratório (ir à casa de banho, comer ou beber), levante o cartão adequado. O assistente de laboratório acompanhá-lo-á.
- Mesmo que tenha prateleiras por cima da bancada não as pode utilizar. Para que todos os estudantes estejam em igualdade quanto ao espaço disponível.
- **Deve seguir todas as regras de segurança** vigentes nos regulamentos da IChO. Se não as cumprir, recebe um aviso do assistente de laboratório. Ao segundo será mandado embora e a prova prática anulada.
- Reagentes e material de laboratório serão substituídos sem penalização apenas 1 vez a não ser que lhe seja dito algo em contrário. Por cada substituição adicional será descontado 1 ponto dos 40 pontos desta prova.
- O assistente de laboratório informará quando faltarem 30 min para terminar a prova.
- Deve parar imediatamente o que está a fazer quando ouvir a palavra **Stop**. O incumprimento desta ordem resultará na anulação da prova prática.
- Depois de ouvir a palavra **Stop** aguarde até que o supervisor do laboratório venha assinar a sua prova. Depois de ambos terem assinado a prova, coloque-a novamente no envelope e entregue-a juntamente com os produtos e bolsa plástica com a(s) placa(s) de TLC.

Regras de segurança no laboratório

- Enquanto estiver no laboratório tem que usar a bata apertada e os óculos de segurança bem como sapatos fechados.
- Usar sempre que estiver no laboratório os óculos de segurança e não usar lentes de contacto.
- Não é permitido comer nem beber no laboratório. Pastilhas elásticas não são permitidas.
- Só pode trabalhar no espaço que lhe está atribuído. Mantenha a sua área de trabalho e os espaços partilhados limpos e arrumados.
- Não são permitidas outras experiências ou modificações às desta prova.
- Não pipetar com a boca. Utilize sempre a pompete.
- Limpe os salpicos e recolha o vidro partido imediatamente quer da bancada quer do chão.
- Todos os resíduos devem ser adequadamente descartados para evitar contaminações ou ferimentos. Soluções aquosas poderão ser despejados na pia do laboratório. Os restantes resíduos orgânicos devem ser colocados nos recipientes adequados.

Constantes Físicas e equações

Nesta prova assume-se que as atividades de todas as espécies em solução aquosa podem ser descrita em boa aproximação às respetivas concentrações mol dm^{-3} . No sentido de simplificar as expressões e fórmulas, a concentração standard $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ é omitida.

Constante de Avogadro's:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de gases ideais:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Pressão Padrão:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Pressão Atmosférica:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Escala Zero Celsius:	273.15 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 Planck:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidade de Luz no vazio:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Carga elementar:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Potência eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiência Potência:	$\eta = P_{\text{obtida}}/P_{\text{aplicada}}$
Relação de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda$
Equação de gases ideais:	$pV = nRT$
Energia livre de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$

Quociente da reação Q para a reação
 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} \rightleftharpoons c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

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

Equação Henderson–Hasselbalch:

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

Equação Nernst–Peterson:

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

onde Q é o quociente da reação de semi-redução

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Lei de Beer–Lambert:

$$A = \epsilon lc$$

Leis da velocidade (forma integrada):

- Ordem Zero:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Primeira ordem:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Segunda ordem:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Tempo de meia-vida para um processo de primeira ordem:

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

Valor médio da massa molar 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 concentração molar pode aparecer representada quer como “M” ou “ mol dm^{-3} ” ou “ mol L^{-1} ”:

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

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 -



Definição das frases de risco GHS

O Sistema GHS de frases de risco (frases H) associados com os materiais usados estão indicados na lista de material fornecida. O seu significado encontra-se abaixo.

Riscos Físicos

- H225 Altamente inflamável.
- H226 Líquido e vapor inflamável
- H228 Sólido inflamável
- H271 oxidante forte que pode causar fogo ou explosão
- H272 oxidante e pode intensificar o fogo.
- H290 pode ser corrosivo para metais.

Riscos para a saúde

- H301 Tóxico se ingerido.
- H302 Prejudicial se ingerido
- H304 Pode ser fatal se ingerido ou respirado.
- H311 Tóxico por contacto com a pele.
- H312 Perigoso se em contacto com a pele.
- H314 Causa queimadura graves na pele e danos nos olhos.
- H315 Causa irritação na pele.
- H317 Pode causar reação alérgica com a pele.
- H318 Causa danos grave nos olhos.
- H319 Causa irritação grave nos olhos.
- H331 Tóxico por inalação.
- H332 Perigoso por inalação.
- H333 Pode ser perigoso de inalado.
- H334 Se inalado pode causar sintomas alérgicos ou asma ou dificuldades respiratórias.
- H335 Pode causar irritação nas vias respiratórias
- H336 Pode provocar fadiga e tonturas.
- H371 pode causar danos em órgãos.
- H372 Causa danos em órgãos se exposto repetida ou prolongadamente.
- H373 Pode causar danos em órgãos se exposto repetida ou prolongadamente.

Riscos ambientais

- H400 Muito tóxico para o meio aquático.
- H402 Perigoso para o meio aquático
- H410 Muito tóxico para o meio aquático e de efeito cumulativo
- H411 Tóxico para o meio aquático e de efeito cumulativo.
- H412 Perigoso para o meio aquático e de efeito cumulativo.

Reagentes

Para todos os problemas

Reagentes	Etiquetado	Frases de Risco (GHS)
Água desionizada: - Esguicho (bancada) - Frasco de Plástico (bancada) - Pote de Plástico (bancada comum)	Deionized Water	Não é perigoso
Etanol, em esguicho de plástico	Ethanol	H225, H319
Amostra de vinho branco, 300 mL em frasco de plástico ambar	Wine sample	H225, H319

Para o problema P1

Reagentes	Etiquetado	Frases de Risco (GHS)
4-nitrobenzaldeído, 1,51 g em porta amostras de vidro ambar	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 [®] (peroxomonosulfato de potássio), 7,87 g em frasco de plástico	Oxone[®]	H314
Amostra de 4-nitrobenzaldeído para o TLC	TLC standard	H317, H319

Para o problema P2

Reagentes	Etiquetado	Frases de Risco (GHS)
1 mol dm ⁻³ de solução de tiocianato de potássio, 20 mL em frasco de plástico	KSCN 1 M	H302+H312+H332, H412
0.00200 mol dm ⁻³ de solução de tiocianato de potássio, 60 mL em frasco de plástico	KSCN 0.00200 M	Não é perigoso
1 mol dm ⁻³ de solução de ácido perclórico, 10 mL em frasco de plástico	HClO₄	H290, H315, H319
0.00200 mol dm ⁻³ de solução de ferro(III), 80 mL em frasco de plástico	Fe(III) 0.00200 M	Não é perigoso
0.000200 mol dm ⁻³ de solução de ferro(III), 80 mL em frasco de plástico	Fe(III) 0.000200 M	Não é perigoso
0.3% de solução de peróxido de hidrogénio, 3 mL em frasco de vidro ambar	H₂O₂	Não é perigoso

Nota

A concentração molar pode aparecer representada quer como “M” ou “mol dm⁻³” ou “mol L⁻¹”
 1 M = 1 mol dm⁻³ 1 mM = 10⁻³ mol dm⁻³ 1 μM = 10⁻⁶ mol dm⁻³

Para o problema P3

Reagentes	Etiquetado	Frases de Risco (GHS)
0.01 mol dm ⁻³ solução de iodo, 200 mL em frasco de plástico ambar	I ₂	H372
0.03 mol dm ⁻³ solução de tiosulfato de sódio, 200 mL em frasco de plástico	Na ₂ S ₂ O ₃	Não é perigoso
1 mol dm ⁻³ solução de NaOH, 55 mL em frasco de plástico	NaOH	H290, H314
2.5 mol dm ⁻³ solução de ácido sulfúrico, 80 mL em frasco de plástico	H ₂ SO ₄	H290, H315, H319
0.5 mol dm ⁻³ solução de iodeto de potássio, 25 mL em frasco de plástico	KI	H372
Iodato de potássio, <i>ca</i> 100 mg (a massa exata está escrita no rótulo), em porta amostras de vidro	KIO ₃	H272, H315, H319, H335
Solução de amido, 25 mL em frasco de plástico	Starch	Não é perigoso

Nota

A concentração molar pode aparecer representada quer como “M” ou “mol dm⁻³” ou “mol L⁻¹”
 1 M = 1 mol dm⁻³ 1 mM = 10⁻³ mol dm⁻³ 1 μM = 10⁻⁶ mol dm⁻³

Equipamento**Para todos os problemas**

Material de uso individual	Quantidade
Pompete	1
Luvas de nitrilo (Hotte/Nicho) ou numa bancada no Lab	1
1 L frasco plástico para resíduos orgânicos, etiquetado “ Organic waste ”	1
Guardanapos de papel	15 unidades
Papel de pesagem “precisão”	30 unidades
Espátula (grande)	1
Espátula (pequena)	1
cronómetro	1
lápiz	1
Borracha	1
Esferográfica <i>bic</i> preta	1
Caneta de acetato para escrever no vidro	1
Régua	1

Material de uso partilhado	Quantidade
Lâmpada de UV para visualização do TLC	2 por lab
Colorímetro	5 por lab
Luvas	Todos os tamanhos (S, M, L, XL) disponível por pedido ao assistente de laboratório
Caixa com gelo	1 por lab

Para problema P1

Material de uso individual	Quantidade
Suporte universal com:	1
- Noz e garra pequena	2
- Noz e garra grande	1
Erlenmeyer com boca esmerilada, 100 mL	1
Erlenmeyer com boca esmerilada, 50 mL	1
Condensador	1
Placa de agitação com agitação	1
Tina de cristalização	1
Barra magnética	1
Kitasato	1
Funil de porcelana de Büchner com anel de borracha	1
Papel de filtro (3) em saco de plástico fechado	1
Caixa de Petri	1
Copo como câmara de eluição de TLC, etiquetado “ TLC elution chamber ”	1
Saco de plástico fechado contendo 3 placas de TLC (com indicador fluorescente), etiquetado com o seu Código de Estudante	1
Capilares de TLC (dentro da caixa de Petri)	4
Pinça plástica	1
Vareta de vidro	1
Proveta de 25 mL	1

Copos de vidro, 150 mL	2
Funil de plástico para pós	1
Pipetas de Pasteur plásticas	2
Frasco Porta-amostras em vidro âmbar de 1,5 mL com tampa, para amostras TLC, etiquetado C e R	1+1
Frasco de vidro âmbar pré-pesado com tampa de 10 mL, etiquetado com Código do Estudante	1
Bastão magnético para retirar barra magnética	1

Para problema P2

Material de uso individual	Quantidade
Pipeta Volumétrica, 10 mL	1
Pipeta Graduada, 10 mL	3
Pipeta Graduada, 5 mL	3
Suporte para tubo de ensaio	1
Tubos de ensaio	15
Rolha plástica para tubo de ensaio	7
Cuvete para colorímetro, percurso ótico 1.0 cm	2
Copo de vidro, 100 mL	2
Pipetas de Pasteur plásticas	15

Para problema P3

Material de uso individual	Quantidade
Suporte universal com garra para bureta	1
Bureta, 25 mL	1
Funil de vidro	1
Erlenmeyer, 100 mL	3
Erlenmeyer, 250 mL	3
Copo de vidro, 150 mL	1
Copo de vidro, 100 mL	2
Balão Volumétrico com tampa, 100 mL	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 de Pasteur plástica	3
Tiras de Parafilm	20 tiras

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

Problema P1. Oxidação “verde” do nitrobenzaldeído

Durante as últimas décadas, os químicos têm tentado substituir os reagentes perigosos usados nas oxidações, com o objetivo de reduzir os resíduos e respetivo tratamento. Neste problema, foi escolhido o peroxomonossulfato de potássio como agente oxidante, pois produz sulfatos, que não são tóxicos nem poluentes. É aqui designado por Oxone[®].

Simultaneamente a reação é feita numa mistura de água e etanol, que também são considerados solventes “verdes”.

A sua tarefa é efetuar a oxidação do 4-nitrobenzaldeído, recrystalizar o produto obtido, comparar eluentes usados em TLC e verificar a pureza do produto usando TLC.

Nota: O etanol e os eluentes devem ser descartados no frasco rotulado “Organic waste”

Procedimento

I. Oxidação do 4-nitrobenzaldeído

1. **Misture** 20 mL de água e 5 mL de etanol.
2. **Introduza a barra magnética** no Erlenmeyer com boca esmerilada de 100 mL.
3. **Transferir** para o Erlenmeyer 1,51 g de 4-nitrobenzaldeído previamente pesado. **Adicione** toda a mistura água/etanol preparada anteriormente. Prenda o Erlenmeyer ao suporte, usando uma das garras. **Inicie a agitação** da mistura e, depois, adicione 7,87 g de Oxone[®], previamente pesado.
4. **Coloque** o condensador no Erlenmeyer, como mostra a figura 1. **Levante** o seu cartão de “HELP”. Um assistente de laboratório virá ligar a água e o aquecimento.
5. **Aqueça** a mistura reacional (um refluxo suave) durante 45 minutos. A marca na placa de aquecimento deverá corresponder à temperatura necessária para um refluxo suave.

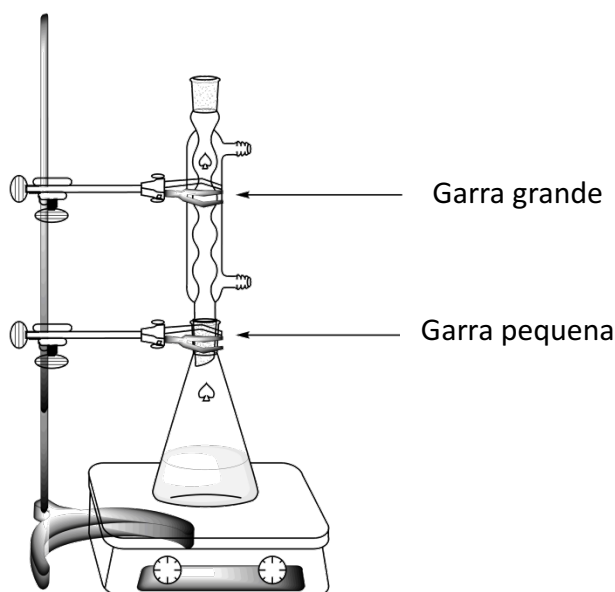


Figura 1. Montagem para refluxar a mistura reacional

6. Terminado o tempo **desligue o aquecimento**, com cuidado **remova** a placa de aquecimento e deixe a mistura arrefecer durante 10 minutos. Depois **coloque** o Erlenmeyer com a mistura reacional na tina, previamente cheia com uma mistura de gelo e água, **durante** 10 minutos.
7. **Prepare** a montagem para filtração sob vácuo (ver Figura 2). **Levante** o seu cartão de “HELP”. Um assistente de laboratório mostra-lhe como ligar o kitasato ao sistema de vácuo.

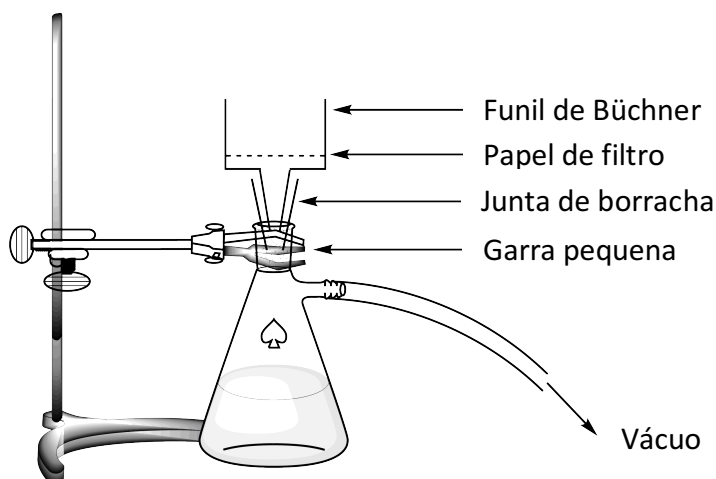


Figura 2. Montagem para filtração sob vácuo

8. **Molhe** o papel de filtro com água e **confirme** que este cobre todos os orifícios do funil de Büchner.
9. **Coloque** a suspensão do produto obtido no funil de Büchner e **ligue** o vácuo. **Lave** bem o sólido com água desionizada (pelo menos 4×20 mL).
10. **Deixe** a sucção a funcionar durante 5 minutos para secar bem o produto. **Desligue** o vácuo. Utilize a espátula pequena para transferir um pouquinho do seu produto para o porta-amostras **etiquetado “C”**. **Feche** o frasquinho e **guarde-o** para ser utilizado na parte III.
11. **Transfira** o restante produto para o Erlenmeyer de 50 mL com boca esmerilada.
12. **Despeje** a água-mãe no frasco rotulado “Organic waste” e **lave** o kitasato e o funil de Büchner com etanol e água. **Utilize** o frasco “Organic waste” para despejar o etanol.

II. Recristalização do produto obtido

- Misture** 9 mL de água e 21 mL de etanol.
- Recristalize** o produto que está no Erlenmeyer de 50 mL com boca esmerilada, usando a quantidade mínima necessária da mistura água/etanol anteriormente preparada para dissolver o produto e a montagem de refluxo (Figura 1). **Levante** o seu cartão de “HELP”. Um assistente de laboratório virá ligar a água e o aquecimento. Se necessário **adicione** mais solvente pelo topo do condensador.
- Assim que o produto tiver cristalizado, **use** o procedimento previamente descrito (I.7 a I.10) para filtrar o sólido. Utilize a espátula pequena para transferir um pouquinho do seu sólido para o porta-amostras **etiquetado “R”**. **Feche** o frasquinho e **guarde-o** para ser utilizado na parte III.

Levante o seu cartão de “HELP”. Um assistente de laboratório virá desligar a água do condensador

4. **Transfira** todo o sólido purificado para o porta amostras previamente pesado e etiquetado com o seu código de estudante. **Feche** o frasco.
5. **Despeje** a água-mãe no frasco rotulado “Organic waste”.

III. Análise por TLC

1. **Prepare a câmara de cromatografia.** **Coloque** o eluente A na câmara (cerca de 0,5 cm de altura). Tape a câmara com a placa de Petri. **Espere** que o eluente sature a atmosfera da câmara.
2. **Prepare as suas amostras.** Ser-lhe-á fornecido um porta-amostras, etiquetado com “TLC standard” (representado por S na placa, Figura 3), contendo 4-nitrobenzaldeído. Deve ter o seu produto inicial (porta amostras “C”) e o seu produto recristalizado (porta amostras “R”) **Adicione** 1 mL de etanol a cada um dos porta amostras e dissolva as amostras.
3. **Prepare a placa de TLC.** Use o lápis para **desenhar** com cuidado a linha do ponto de aplicação (1 cm acima do bordo da placa) e **marque** as posições para as três amostras, como mostra a figura 3. **Identifique-as como S** (reagente), **C** (Produto inicial) e **R** (Produto recristalizado). No topo esquerdo da placa **escreva** o seu **Código de Estudante**. No topo direito da placa, **indique** o eluente usado (primeiro deve usar o **Eluente A**, na outra placa deve usar o **Eluente B**). **Aplique** as três amostras na placa, usando os capilares.

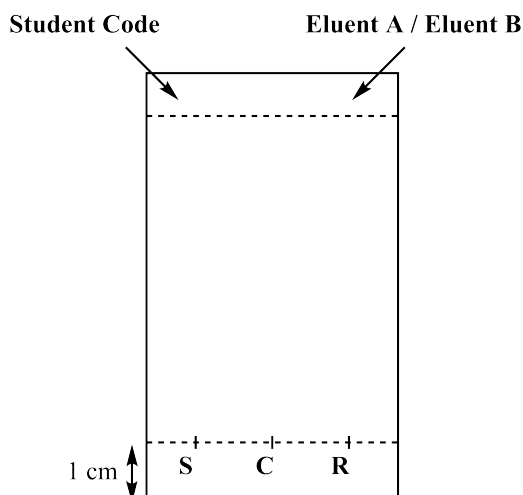


Figura 3. Preparação da placa de TLC

4. **Análise por TLC.** Usando a pinça, **insira** a placa de TLC na câmara de cromatografia e **tape-a** com a placa de Petri. **Deixe** que o eluente **chegue** até 1 cm do topo da placa. Utilizando a pinça, **remova** a placa, marque a frente do eluente com o lápis e deixe a placa secar.
5. **Visualize a placa de TLC.** **Coloque** a placa de TLC debaixo de uma das lâmpadas UV disponíveis no laboratório. Com o lápis circule as manchas visíveis.
6. **Despeje o eluente no frasco etiquetado “Organic waste”.**
7. **Repita** os passos 1, 3, 4, 5, e 6 usando o eluente B.
8. **Coloque** as suas placas de TLC no saco de plástico fechado, etiquetado com o seu Código de Estudante.

Resultados da sua análise por TLC (**complete** os esquemas com os seus resultados). Pode usar os esquemas para desenhar as suas placas de TLC, isso poderá ajudar na resposta às questões seguintes.

Eluent A	Eluent B
S C R	S C R

No final do exame, o supervisor do seu laboratório irá recolher os seguintes itens:

- Porta-amostras contendo o seu produto recristalizado, rotulado com o seu **Código de Estudante**;
- As placas de TLC A e B no saco de plástico fechado e rotulado com o seu **Código de Estudante**.

Itens submetidos		
Produto recristalizado	☐	
Placa de TLC A	☐	
Placa de TLC B	☐	
Assinaturas Estudante Supervisor do laboratório		

Questões

1. **Proponha** a estrutura do produto orgânico obtido no final da reação do 4-nitrobenzaldeído com Oxone[®].

2. Tendo em conta os resultados das análises por TLC, **responda** às questões seguintes.

- Qual dos eluentes é o melhor para seguir o desenrolar da reação?

☐ **A** ☐ **B**

- O produto obtido (C) contém vestígios de 4-nitrobenzaldeído.

☐ **Verdadeiro** ☐ **Falso**

- O produto recristalizado (R) contém vestígios de 4-nitrobenzaldeído.

☐ **Verdadeiro** ☐ **Falso**

Problema P2 14% do total	Questão	Calibração	Determinação de ferro	P2.1	P2.2	P2.3	Determinação da estequiometria	P2.4	P2.5	Total
	Cotação	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Classificação									

Problema P2. A “idade do ferro” do vinho

O ferro é um elemento que ocorre naturalmente no vinho. Quando a sua concentração excede os 10 a 15 mg por litro, a oxidação do ferro(II) a ferro(III) pode provocar a perda de qualidade do vinho, pois formam-se compostos de ferro insolúveis. Consequentemente a determinação de ferro durante a produção do vinho é essencial.

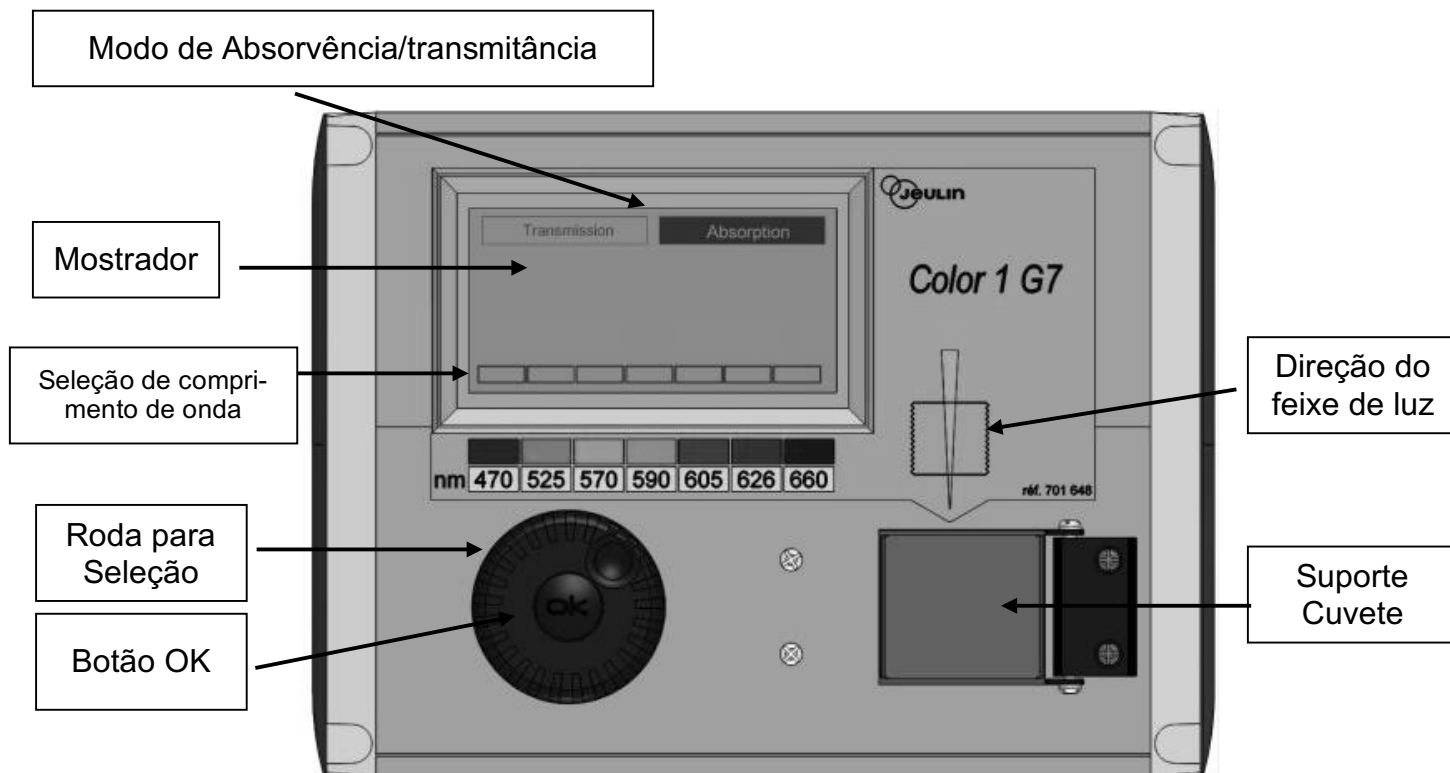
Dado que a concentração de espécies de ferro é baixa a sua determinação quantitativa é feita por espectrofotometria, transformando todo o ferro num complexo colorido de ferro(III) e tiocianato (SCN^-).

A sua tarefa é determinar a concentração total de ferro numa amostra de vinho branco, por espectrofotometria, e determinar a estequiometria do complexo tiocianato – ferro(III).

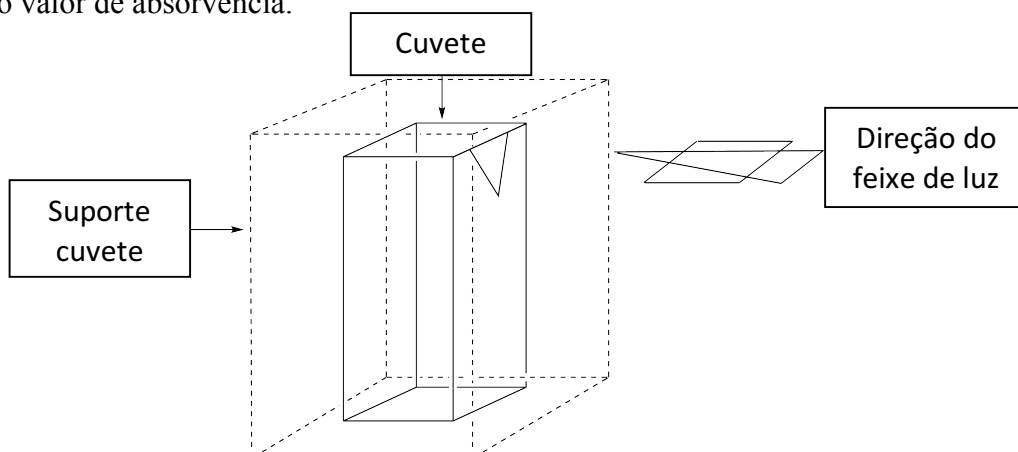
AVISO

- Nesta tarefa, são-lhe fornecidas duas soluções de ferro(III) e duas soluções de tiocianato de potássio de concentrações diferentes. Tenha cuidado para não as confundir.
- Assim que as amostras estiverem prontas tente determinar a sua absorvência. Não deixe ultrapassar uma hora após adição do tiocianato.
- Quando necessitar do colorímetro, levante o cartão “HELP”. Um assistente de laboratório entregar-lhe-á um (registre o código). Pode utilizar o colorímetro durante 15 minutos. Um assistente de laboratório recolhe o colorímetro quando tiver terminado as leituras ou quando passarem os 15 minutos. Se não houver um colorímetro disponível no momento em que o solicitar, será adicionado à lista de espera.
- As instruções de utilização do colorímetro encontram-se na página seguinte.
- Para completar a tarefa pode solicitar o colorímetro, no máximo, três vezes.

Instruções de utilização do colorímetro



- Ligue o colorímetro.
- Verifique se a "Absorbance" está destacada. Se não estiver, rode a roda de seleção até que a linha tracejada esteja ao redor da palavra "Absorption" e pressione nessa altura o botão OK.
- Rode agora a roda de seleção até que a linha tracejada apareça ao redor do comprimento de onda desejado (470 nm). Pressione o botão OK.
- Coloque a cubete cheia com cerca de 3 cm de altura de solução "branco" no suporte de cubete. Verifique com atenção a orientação correta para colocação da cubete (olhe a direção do feixe de luz do colorímetro, o feixe é na direção da seta da cubete, como mostra a figura abaixo) e empurre-a para baixo até ao fim. Feche a tampa.
- Rode a roda de seleção até a linha tracejada aparecer em redor de "Absorbance" e pressione o botão OK. Usando ainda a roda de seleção até destacar a palavra "Calibration" e pressione o botão OK.
- Espere até que o mostrador apresente a leitura 0.00 (ou -0.00).
- Coloque agora no suporte para cubete, a cubete preenchida com cerca de 3 cm de altura da solução a analisar e feche a tampa.
- Leia o valor de absorvência.



I. Determinação da quantidade de ferro na amostra de vinho

Nesta parte, necessita da solução de ferro(III) a $0,000200 \text{ mol dm}^{-3}$ e da solução tiocianato de potássio a 1 mol dm^{-3} .

Procedimento

1. **Prepare** 6 tubos de ensaio, adicionando a cada um os volumes das soluções fornecidas, como está indicado na tabela seguinte.

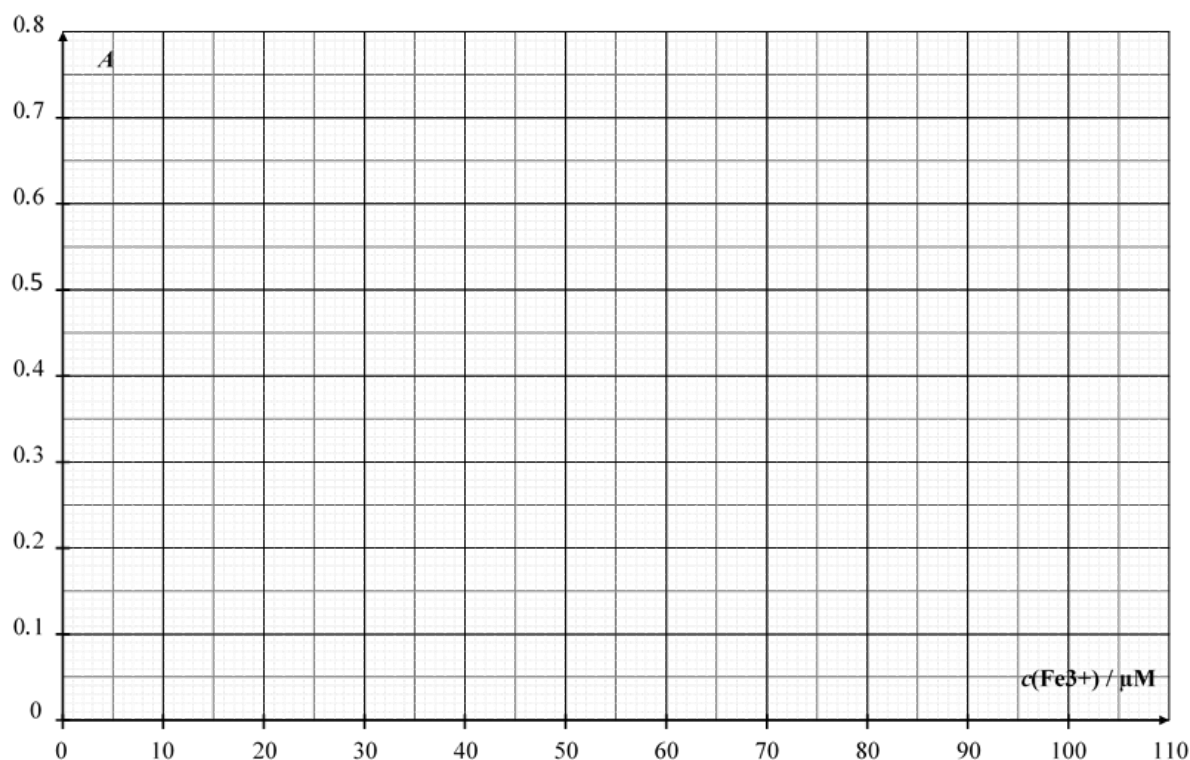
Tubo #	1	2	3	4	5	6
Solução de ferro(III) $0,000200 \text{ mol dm}^{-3}$	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Solução de ácido perclórico 1 mol dm^{-3}	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL
Amostra de vinho					10,0 mL	10,0 mL
Solução de peróxido de hidrogénio					0,5 mL	0,5 mL
Água desionizada	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

2. **Tape** os tubos de ensaio e **agite**.
3. **Adicione** 1,0 mL da solução de tiocianato de potássio a 1 mol dm^{-3} aos tubos 1, 2, 3, 4 e 5. Não adicione ao tubo 6. **Tape** e **agite**.
4. Quando tiver todos os tubos de ensaio preparados, **levante** o cartão “HELP” para solicitar um colorímetro.
5. **Prepare** o colorímetro usando as instruções descritas anteriormente (ver página 16). **Fixe** o comprimento de onda em 470 nm. **Utilize** água desionizada para o branco.
6. **Registe**, na tabela abaixo, a absorvência de cada tubo (1 a 6) a este comprimento de onda. **Levante** o cartão “HELP” para devolver o colorímetro.

Tubo #	1	2	3	4	5	6
Absorvência (at 470 nm)						
Concentração de Fe^{3+} no tubo $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	16	32	64	96		
Código do colorímetro						

Questões

1. **Trace** o gráfico da variação da absorvência A dos tubos 1 a 4 em função da concentração de Fe^{3+} em cada tubo.



- Na tabela seguinte, registre os valores que considerou para traçar a reta de calibração.

Tubo #	1	2	3	4
Valores de absorvência usados				

2. No gráfico anterior **desenhe** a reta de calibração e **determine** a concentração (em $\mu\text{mol dm}^{-3}$) do Fe^{3+} presente no tubo 5.

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

Se não conseguiu determinar a concentração de ferro(III) [$c(\text{Fe}^{3+})$], pode usar o valor $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol dm}^{-3}$ em cálculos futuros.

3. **Calcule** a concentração mássica, em mg por litro, do ferro presente na amostra de vinho estudada.

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

II. Determinação da estequiometria do complexo

Para realizar esta parte da prova, irá necessitar das soluções de ferro(III) a $0,00200 \text{ mol dm}^{-3}$ e da solução de tiocianato de potássio a $0,00200 \text{ mol dm}^{-3}$.

Procedimento

Na parte I deste problema, usou-se a cor do complexo de ferro(III)-tiocianato para determinar a concentração de ferro presente na amostra de vinho. Na parte II deste problema, o objetivo é investigar a estequiometria do complexo $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ (a coordenação com a água não é mostrada), onde a e b são número inteiros não maiores de 3.

Foram-lhe fornecidas as seguintes soluções aquosas para esta parte:

- Solução a $0,00200 \text{ mol dm}^{-3}$ de ferro(III) (já acidificada) (80 mL)
- Solução a $0,00200 \text{ mol dm}^{-3}$ de tiocianato de potássio (80 mL)

Tem também tubos de ensaio (com rolhas que pode lavar e secar), pipetas graduadas, cuvetes, colorímetro (deve pedir) e qualquer outro material de laboratório disponível na sua bancada e que pense lhe poder ser útil.

1. **Preencha** as primeiras 3 linhas da tabela que se segue com os volumes que lhe permitirão determinar a estequiometria do complexo, por medição espectrofotométrica. *Não necessita de preencher todas as colunas.* **Calcule** a fração molar de ferro(III) em cada tubo utilizando a fórmula seguinte:

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

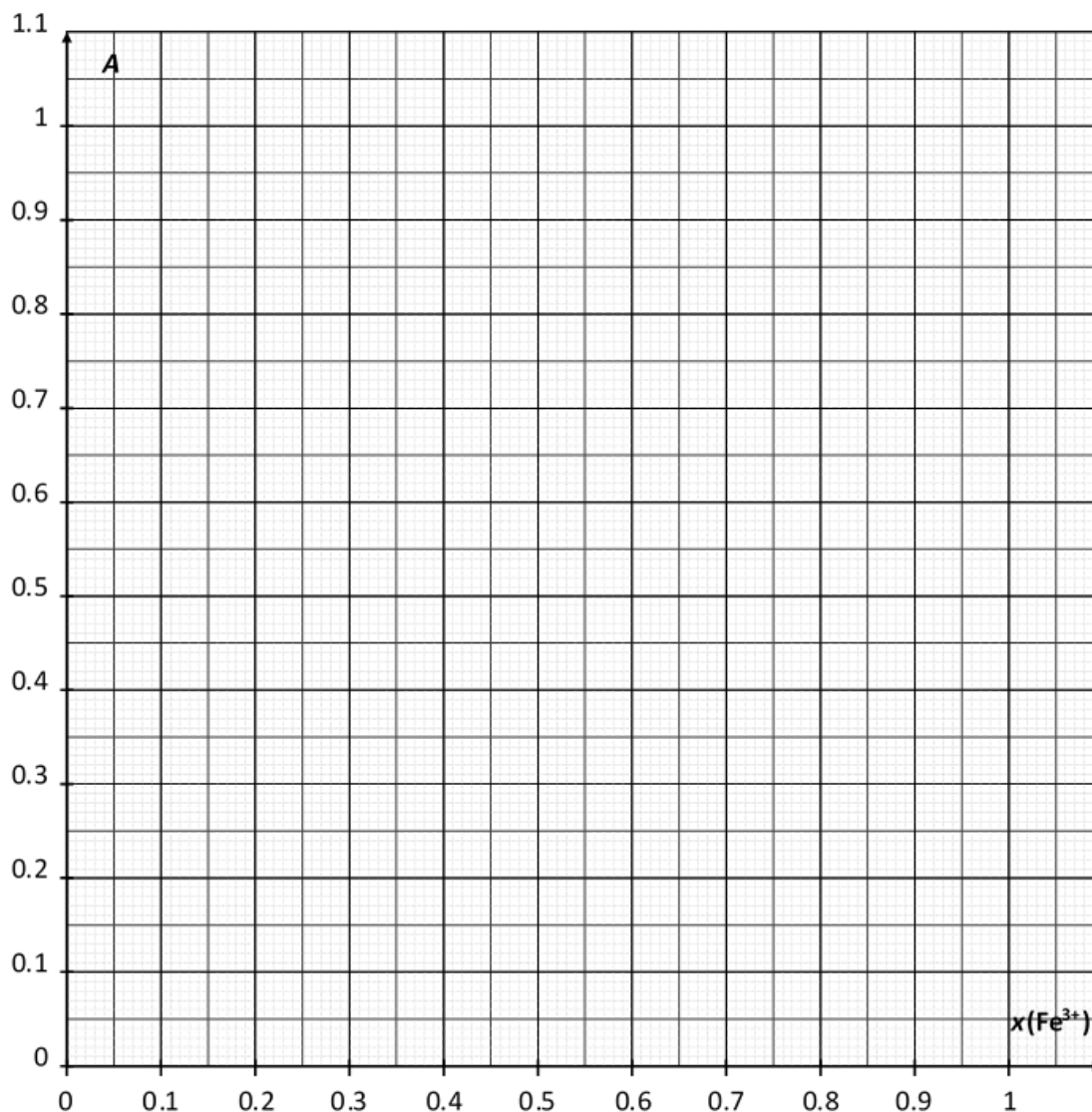
Tubo #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volume da solução de ferro(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
Volume da solução de tiocianato de potássio $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fração Molar de Ferro(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorvência (a 470 nm)									
Código do colorímetro									

1. **Prepare** os tubos de ensaio. Quando todos os tubos estiverem preparados, levante o seu cartão HELP de forma a pedir o colorímetro ao assistente de laboratório.
2. **Prepare** o colorímetro de acordo com as instruções fornecidas anteriormente (ver página 16). **Selecione** o comprimento de onda de 470 nm. **Utilize** a água desionizada como “branco”.

3. **Registe** a absorvência da solução contida em cada tubo a este comprimento de onda. **Registe** os resultados obtidos na tabela anterior.

Questões

4. **Trace** o gráfico da absorvência A das soluções dos tubos de ensaio em função da fração molar de ferro(III) $x(\text{Fe}^{3+})$.



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

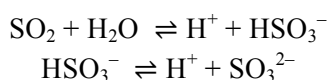
$a =$ _____

$b =$ _____

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
	Class.									

Problema P3. Vinho para conservar

O dióxido de enxofre, SO_2 , é usado como conservante do vinho. Quando o SO_2 é adicionado ao vinho, este pode reagir com a água originando iões hidrogenosulfito, HSO_3^- , e protões, H^+ . O hidrogenosulfito pode também ser convertido em sulfito, SO_3^{2-} , por perda de um segundo protão.



Estas três formas diferentes do dióxido de enxofre em água podem reagir com outras substâncias químicas presentes no vinho como sejam o acetaldeído, pigmentos, hidratos de carbono, etc... formando novos produtos, P. A concentração total de dióxido de enxofre é a soma das concentrações das formas “livres” (SO_2 , HSO_3^- e SO_3^{2-}) e P.

A concentração deste conservante está regulada porque os sulfitos e o dióxido de enxofre podem ser perigosos para certas pessoas. Na união europeia (UE), o conteúdo máximo de dióxido de enxofre total permitido é de 100 mg L^{-1} para o vinho tinto e de 150 mg L^{-1} para o vinho branco.

A sua tarefa é determinar a concentração total de dióxido de enxofre, por titulação iodométrica, presente na amostra de vinho branco fornecida.

Procedimento

I. Padronização da solução de tiosulfato

- Forneceram-lhe uma amostra contendo cerca de 100 mg de iodato de potássio KIO_3 puro. A massa exata está escrita no rótulo do porta-amostras. **Registe** esse valor na tabela da página seguinte.
- Prepare** 100 mL de solução de iodato de potássio no balão volumétrico de 100 mL, usando toda a amostra sólida de iodato de potássio e água desionizada. Esta solução é designada de S.
- Num Erlenmeyer de 100 mL, **adicione**:
 - Com a pipeta volumétrica 20 mL da solução S;
 - Usando a proveta de 5 mL, 5 mL da solução de iodeto de potássio ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$);
 - Usando a proveta de 10 mL, 10 mL da solução de ácido sulfúrico ($2,5 \text{ mol dm}^{-3}$).
- Agite** o Erlenmeyer para misturar, **cubra** com Parafilm e **deixe** na bancada pelo menos 5 min.
- Encha** a bureta com a solução de tiosulfato fornecida usando para isso um copo de vidro. **Titule** o conteúdo do Erlenmeyer agitando de forma constante. Quando o líquido titulado ficar com uma coloração amarela pálida, **adicione** 10 gotas de solução de amido e **continue a titulação** até que a solução perca a cor. **Registe** o volume gasto na titulação V_1 .
- Repita** o procedimento (etapa 3-5) se necessário.

Massa de iodato de potássio (registre o valor inscrito na etiqueta)	
Ensaio n°	V_1 / mL
1	
2	
3	
Valor a ser considerado V_1 / mL	

II. Padronização da solução de iodo

- Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, **transfira** 25 mL da solução de iodo etiquetada I_2 para um Erlenmeyer de 100 mL.
- Titule** o conteúdo do Erlenmeyer com a solução de tiosulfato. Quando o líquido titulado ficar com uma coloração amarela pálida, **adicione** 10 gotas de solução de amido e **continue a titulação** até que a solução perca a cor. **Registe** o volume gasto na titulação V_2 .
- Repita** o procedimento (etapa 1-2) se necessário.

Ensaio n°	V_2 / mL
1	
2	
3	
Valor a ser considerado V_2 / mL	

III. Determinação do dióxido de enxofre total

1. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, **transfira** 50 mL da amostra de vinho etiquetada **wine** para um Erlenmeyer de 250 mL
2. **Adicione** 12 mL da solução de hidróxido de sódio (1 mol dm^{-3}), usando a proveta de 25 mL. **Cubra** o Erlenmeyer com um pedaço de Parafilm, **agite** o conteúdo e deixe ficar pelo menos 20 min.
3. **Adicione** 5 mL da solução de ácido sulfúrico ($2,5 \text{ mol dm}^{-3}$), e cerca de 2 mL de solução de amido usando as pipetas de Pasteur de plástico.
4. **Titule** o conteúdo do Erlenmeyer com a solução de iodo na bureta, até que a cor escura apareça e persista pelo menos durante 15 segundos. **Registe** o volume gasto na titulação V_3 .
5. **Repita** o procedimento (etapas 1-4) se necessário.

Ensaio n°	V_3 / mL
1	
2	
3	
Valor a ser considerado V_3 / mL	

Questões

1. **Escreva** as equações devidamente acertadas de todas as reações que ocorrem durante o processo de padronização da solução de tiosulfato de sódio.

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

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$$

Se não chegar a um valor para $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, o valor de $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ pode ser utilizado para resolver o resto do problema.

3. **Calcule** a concentração molar da solução de iodo padronizada.

$$c(I_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol dm}^{-3}$$

Se não chegar a um valor para $c(I_2)$, o valor de $c(I_2) = 0,00700 \text{ mol dm}^{-3}$ pode ser utilizado para resolver o resto do problema.

4. **Escreva** a equação da reação entre o iodo I_2 e o dióxido de enxofre SO_2 , assumindo que o dióxido de enxofre se oxida a íão sulfato SO_4^{2-} .

5. **Calcule** a concentração mássica, em mg por litro, do dióxido de enxofre total presente na amostra de vinho. A massa molar do dióxido de enxofre é $M(SO_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$.

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

PENALIZAÇÃO

Incidente #	Assinatura do Estudante	Lab supervisor signature
1 (Sem penalização)		
2		
3		
4		
5		