

37th International Chemistry Olympiad

Taipei, Taiwan

Exame Prático

Terça-feira, 19 de julho de 2005

Observações Importantes

- O saco plástico que você recebeu ao entrar no laboratório contém as amostras desconhecidas da experiência 2. Ponha-o dentro do cesto de plástico existente na sua bancada para usá-lo posteriormente.
- Em todos os momentos, enquanto estiver no laboratório, você deve usar os óculos de segurança ou seus próprios óculos se eles forem aprovados.
- É estritamente proibido comer no laboratório.
- Ao entrar no laboratório verifique a localização do chuveiro de segurança.
- Os participantes devem trabalhar respeitando as condições de segurança, comportar-se socialmente de forma correta e manter limpo o equipamento e o local de trabalho. Não hesite em perguntar ao assistente de laboratório caso tenha alguma dúvida sobre procedimentos de segurança.
- **Só pode dar início ao trabalho experimental quando for dado o sinal.**
- Você tem **5** horas para completar todas as tarefas experimentais e registrar os resultados nas folhas de resposta. Será feito um aviso 30 minutos antes do fim do tempo de prova. Interrompa o trabalho logo que a ordem de parar seja dada. Um atraso de 5 minutos levará ao cancelamento da tarefa em curso, com a correspondente atribuição de uma pontuação de zero.
- **Este exame prático consta de duas experiências. Para utilizar eficientemente o tempo disponível, deve começar pela experiência de química orgânica até o ponto em que é aconselhado a iniciar a experiência de química analítica. Desta forma, terminará o seu trabalho com a experiência de química orgânica. Para a segunda parte da experiência de química orgânica você necessitará de pelo menos 1 hora.**
- **Use somente a caneta e a calculadora fornecidas.**
- Escreva o nome e o código de identificação pessoal (indicado no verso de seu cartão de identificação) nos locais apropriados das folhas de resposta
- Todos os resultados devem ser escritos nos locais assinalados para tal. Os resultados anotados fora destes espaços não serão classificados. Não escreva no verso das folhas de resposta. Se necessitar de mais papel ou de substituir folhas de resposta, peça-o ao assistente de laboratório.
- Quando acabar o exame, coloque todas as folhas no envelope que lhe for fornecido. Só serão corrigidas as folhas postas no envelope.
- Não abandone o laboratório antes de lhe ser dada permissão para sair.
- Use apenas o material fornecido.
- Este exame tem **5** páginas de respostas, **1** folha de rosto, **3** para orgânica e **1** para a experiência de química analítica.
- São fornecidas **4** folhas de papel para borrão (elas não serão corrigidas), se necessitar mais folhas solicite.
- Caso deseje, pode solicitar ao assistente de laboratório uma cópia da versão oficial em inglês.

Descarte de resíduos químicos e vidrarias

Existem três depósitos para descarte dos resíduos do laboratório, um para filtrados orgânicos e produtos de lavagens orgânicas, um para lixo sólido, e um para vidros quebrados.

Limpeza

Por favor deixe sua bancada limpa. A bancada de laboratório deve ser limpa com um pano húmido.

Periodic table of elements

with atomic masses / u

1 H 1.01	2 He 4.00																																		
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	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	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 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103 Actinides	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268												104 La 138.91	105 Ce 140.12	106 Pr 140.91	107 Nd 144.24	108 Pm 144.92	109 Sm 150.36	110 Eu 151.96	111 Gd 157.25	112 Tb 158.93	113 Dy 162.50	114 Ho 164.93	115 Er 167.26	116 Tm 168.93	117 Yb 173.04	118 Lu 174.97	
																				89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262	

Síntese orgânica

Lista de materiais e equipamentos

Materiais	No.	Materiais	No.
Placa de aquecimento e agitação	1	Papel de pesagem	10
Agitador	2	Frasco para amostras (20 mL) (rótulo azul identificado com seu código e $^1\text{H NMR}$)	1
Bastão magnético (de Teflon) para retirar barra magnética	Para 2 estudantes	Frasco para amostras (20 mL) (rótulo róseo identificado com seu código e $[\alpha]_D$)	1
Bomba de filtração	Para 2 estudantes	Bastão de vidro	1
Garras metálicas	3	Espátula	2
Termômetro	1	Septo (rolha de borracha)	2
Pipeta de Pasteur	5	Banho maria (aço inox)	1
Chupeta para Pipeta	2	Banho de gelo (caixa de isopor)	1
Cilindro graduado (10 mL)	1	Agulha	1
Cilindro graduado (25 mL)	1	Garrafa com água Deionizada H_2O	1
Balão de fundo redondo (25 mL)	1	Luvas (Algodão)	1 par
Balão de fundo redondo (50 mL)	1	Luvas (látex)	
Filtro de placa porosa (50 mL) (identificado com o código do estudante)	1	Suporte para balão	1
Filtro de placa porosa (70 mL) (identificado com o código do estudante)	1	Papel toalha	1 rolo
Kitasato com borracha (250 mL)	1	Lenços de papel	1 caixa
Condensador	1	Funil de vidro	1
Anel (fita) de Teflon para condensador (<i>para um melhor encaixe você pode retirar 1 cm do lado mais estreito</i>)	1	Béquer (800 mL)	1
Óculos de segurança	1	Béquer (400 mL)	1

Lista de reagentes

Reagentes	Fórmula	Massa molar	Quantidade	Tipo de risco	Tipo de segurança
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	50 mL	11	7-16
Solventes pré-misturados Etilenoglicol : etanol (2 : 9)	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$	-	50 mL	22	-
Ácido benzoilfórmico	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$	150.13	escrito no frasco da amostra	36/37/38	26-28-36
Formato de amônio	HCO_2NH_4	63.06	7,57 g	36/37/38	26-36
D,L-fenilglicina	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	151.16	escrito no frasco (fornecido para a etapa 2)	-	22-24/25
Cloreto de Pentametilciclo-pentadienilródio(III), dímero	$[(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{RhCl}_2]_2$	-	37,2 mg	20/21/22 36/37/38	26, 36
Acido (1S)-(+)-10-camforsulfônico	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$	232.30	1,80 g	34	26-36/37/ 39-45

Códigos de risco

R 11	Altamente inflamável.
R 20	Prejudicial por <i>inalação</i> .
R 22	Prejudicial se ingerido.
R 25	<i>Tóxico por inalação</i> .
R 31	Contato com ácidos libera gás tóxico.
R 32	Contato com ácidos libera gás muito tóxico.
R 34	Causa queimaduras.
R 35	Causa severas queimaduras.
R 36	Irritante para olhos.
R 37	Irritante para o sistema respiratório.
R 38	Irritante para pele.
R 40	Limitada evidencia de efeito cancerígeno
R 41	Risco de sério dano para olhos.
R 43	Pode causar sensibilização por contato com a pele.
R 50	Muito tóxico para organismos aquáticos.
R 52	Prejudicial para os organismos aquáticos
R 53	Pode causar efeitos adversos permanentes a ambientes aquáticos.

Combinação de códigos de risco

R 20/21/22	Prejudicial por inalação, por contato com a pele e se ingerido.
R 36/37/38	Irritante para os olhos, sistema respiratório e pele.

Códigos de segurança

S 7	Manter frasco bem fechado.
S 13	Mantenha-o afastado de alimentos e bebidas.
S 16	Manter longe de fontes de ignição – Não fume.
S 22	Não inalar o pó.
S 23	Não inalar gás/fumaça/vapor/spray.
S 23.2	Não inalar vapor.
S 24	Evite contato com a pele.
S 26	Em caso de contacto com os olhos, lavar abundantemente com água e chamar o médico.
S 28	Após contato com a pele, lavar imediatamente.
S 30	Nunca adicione água a esse produto.
S 36	Usar proteção adequada.
S 37	Usar luvas e roupas apropriadas.
S39	Proteja olhos e face.
S 41	Em caso de fogo ou explosão, não respire a fumaça.
S 45	Em caso de acidente ou se sentir indisposição, chamar o médico (mostrar o rótulo, se possível).
S 60	Descartar esse material em depósito apropriado.
S 61	Evite descartá-lo no ambiente.

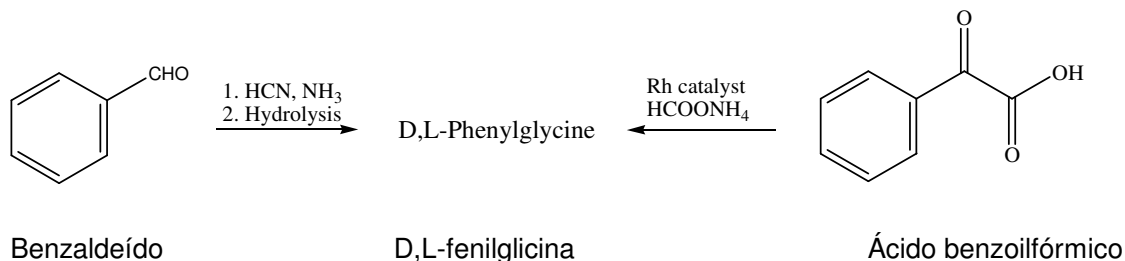
Combinação de códigos de segurança

S 24/25	Evite contato com pele o olhos.
S 36/37/39	Vista roupas de proteção adequadas.
S 36/37	Vista roupas de proteção adequadas e luvas.
S 37/39	Use luvas e proteção para olhos e face.

Experimento 1

Síntese da D,L-Fenilglicina e sua Resolução Enantiomérica

Uma das formas enantioméricas da fenilglicina é uma importante matéria prima para a preparação de antibióticos β -lactâmicos. A produção industrial de fenilglicina opticamente ativa é feita pelo processo de Andeno. Benzaldeído era tratado com HCN/NH₃, seguido de hidrólise, para dar a D,L-fenilglicina racêmica. O enantiômero desejado da fenilglicina era então resolvido pelo ácido (+)-camforsulfônico [(+)-CSA].



Neste experimento, você irá sintetizar a D,L-fenilglicina racêmica (também referida como isômeros R- e S-, respectivamente) através de um método alternativo denominado aminação redutiva. O tratamento do ácido benzoilfórmico sob catálise com Rh metálico produz D,L-fenilglicina. A D,L-fenilglicina racêmica é resolvida por tratamento com ácido (+)-camforsulfônico [(+)-CSA] em água. A solubilidade do sal de D- fenilglicina •(+)-CSA é 5,75 g/100g H₂O, enquanto que a do sal de L- fenilglicina •(+)-CSA é >150 g/100g H₂O a 25 °C. O rendimento químico e a pureza óptica do sal diastereomérico serão determinados.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

CUIDADO: Você deve usar as luvas de látex durante todo o desenvolvimento da prática 1.

Etapa 1. Preparação da D,L- fenilglicina

Os seguintes reagentes previamente pesados devem ser usados diretamente, sem necessidade de uma nova pesagem: Ácido Benzoilfórmico; Formato de Amônia; Catalisador de Rh; Ácido (+)-camforsulfônico [(+)-CSA].

1. Em um balão de fundo redondo de 50 mL coloque uma barrinha magnética de agitação, a amostra previamente pesada (aproximadamente 1,80 g; a massa exata estará no frasco da amostra; escreva a massa no local apropriado de sua folha de resposta e peça ao assistente de laboratório para confirmar o peso) de ácido benzoilfórmico (**NOTA: irritante, evite o contato com a pele**), 7,57 g de formato de amônia (HCO₂NH₄), 37,2 mg do catalisador de Rh (**NOTA: o catalisador está embrulhado em um papel pesado, dentro de um saco plástico.**

- Manuseie-o com cuidado!**) e 22 mL da pré-mistura de solventes, à temperatura ambiente.
2. Coloque o condensador de refluxo (use o anel de Teflon; para um melhor encaixe você deve cortar 1 cm a partir do lado mais estreito) no gargalo do balão e tampe o condensador com um septo. Para equilibrar a pressão, coloque (enfie) a agulha no septo antes de iniciar o aquecimento. Coloque a aparelhagem sobre a placa de agitação e aquecimento, fixando-a com as garras na grade da bancada. Coloque o balão no banho de água quente [a água quente será fornecida pelo organizador] e agite a mistura suavemente. (**NOTA: o solvente é resfriado pelo ar, não havendo assim, necessidade de circular água através do condensador**). A temperatura do banho de água deve ser mantida entre 68 e 72 °C, por ajuste no botão de controle de temperatura da placa de aquecimento e agitação.
 3. A mistura tornar-se-á turva e a cor da solução mudará de amarelo claro para verde-escuro, quando o produto começar a precipitar (demora geralmente 25 ~ 35 minutos). O banho de água quente deve então ser removido e a solução deve ser agitada em um banho de água (temperatura ambiente) por mais 10 minutos.
 4. Adicione 15 mL de água deionizada à mistura resultante e agite por 10 minutos.
 5. Pese previamente o funil de placa porosa de tamanho maior (marcado com seu código de estudante), e peça ao assistente de laboratório para confirmar o peso. Use o bastão magnético de Teflon para retirar a barrinha magnética do balão. Filtre a mistura, por sucção sob pressão reduzida (utilize a bomba de vácuo), através do funil de placa porosa. Lave cuidadosamente o sólido retido no funil, por quatro vezes, com etanol (10 mL cada vez). Em cada lavagem **desligue a bomba de vácuo**, use o bastão de vidro para mexer o sólido enquanto o etanol é adicionado e então religue a bomba de vácuo.
 6. Para uma secagem rápida você deve espalhar o produto sobre a placa porosa do funil. Para secagem entregue o funil de placa porosa contendo o produto para o assistente de laboratório. O produto será secado em um forno a 100 °C, por 1,5 horas.

Durante o período de secagem você pode iniciar o experimento 2 (Experimento de Analítica) e você será comunicado quando seu produto estiver pronto. A etapa 2 do experimento 1 necessitará de pelo menos 1 hora.

7. Pese o produto seco [(D,L)-fenilglicina], anote o resultado e calcule o rendimento químico (baseado no ácido benzoilfórmico de partida). Peça ao assistente de laboratório para confirmar o peso. A pureza do produto será determinada pela análise do espectro de ¹H NMR. Coloque o produto no frasco (de **rótulo azul** identificado com ¹H NMR e seu código de estudante), entregue ao assistente de laboratório e receba um novo lote de D,L- fenilglicina para a etapa 2.

Passo 2. Resolução Enantiomérica da D,L-fenilglicina pelo ácido(+)-canforsulfônico [(+)-CSA]

1. Num um balão de fundo redondo de 25 mL coloque uma barrinha magnética e adicione a amostra previamente pesada da D,L-fenilglicina fornecida (o valor exato da massa está indicado no frasco da amostra; escreva esse valor no local apropriado de sua folha de respostas e peça ao assistente de laboratório que confirme este valor). Em seguida, adicione ao balão a amostra de ácido (+)-canforsulfônico [(+)-CSA] previamente pesada (1,80 g). Prenda bem o balão à grade da bancada de modo a ficar sobre a placa de agitação magnética. Adicione água deionizada (4 mL) ao balão e coloque-o num banho de água quente. Aqueça o banho até uma temperatura entre 90 e 100 °C. Mantenha o banho a esta temperatura durante 10 minutos para que a solução se torne límpida.
2. Remova o banho de água quente e deixe a mistura esfriar durante 10-15 minutos até equilibrar com a temperatura ambiente. Tape a saída do balão com um septo, e coloque-o num banho de gelo (caixa de isopor) durante 15 minutos para esfriar. Após cerca de 20 minutos deverá ocorrer a formação de cristais. Se estes não aparecerem, peça ao assistente cristais-semente, para induzir essa cristalização.
3. Efetue uma pesagem prévia do filtro de placa porosa de menor tamanho (identificado com o seu código de estudante), e peça ao assistente de laboratório que confirme o valor da pesagem. Filtre a mistura, por sucção sob pressão reduzida (utilize a bomba de vácuo), através do funil de placa porosa. Lave cuidadosamente o sólido, duas vezes, com volumes de 5 mL de água destilada previamente esfriada em gelo.
4. Entregue o filtro de placa porosa ao assistente de laboratório para secagem do precipitado. Esta secagem será efetuada numa estufa a 100 °C durante 20 min. Você será avisado quando o seu produto estiver seco. Pese-o e peça ao assistente de laboratório que confirme o valor da pesagem. Anote o valor e calcule o rendimento químico (em relação à D,L-fenilglicina de partida).
5. A pureza óptica do sal diastomérico será determinada num polarímetro pela comissão de avaliação. Transfira o produto seco para o frasco ("vial") (de **rótulo cor de rosa** identificado com $[\alpha]_D$ e o seu código de estudante) e entregue-o ao assistente de laboratório. A Organização pesará a quantidade apropriada de produto (0,055 ~ 0,065g) para medir a pureza óptica.

A Organização pesará o produto resolvido (a partir do filtro de placa porosa) para os estudantes que não consigam concluir o procedimento dentro do tempo regulamentar. Neste caso, os estudantes serão apenados com 15 pontos.

Experiência 2

Identificação de Amostras Inorgânicas Desconhecidas

Note

- (1) Este exercício prático é do tipo “*spot test*”. Você pode fazê-lo na palete (placa para *spot test*) ou na folha de filme preto redondo (para precipitados brancos).
- (2) Por favor confira todos os itens de equipamento e reagentes constantes da lista
- (3) **Por favor confira cuidadosamente se o número de código da amostra desconhecida consta da lista de controle que acompanha as suas amostras desconhecidas.**
- (4) O volume de cada solução de amostra desconhecida é de aprox. 1,5 mL (cerca de 30 gotas).
Não serão fornecidos mais reagentes ou amostras.
- (5) Confira os resultados antes de escrever as suas respostas nas Folhas de Respostas.
- (6) Verifique se o interruptor da caixa de pilhas está ligado.
- (7) **Por cada identificação correta serão atribuídos 8 pontos.**

Introdução

Existem 12 amostras desconhecidas no seu saco de plástico : 9 soluções desconhecidas estão em conta-gotas (“droppers”) e 3 sólidos desconhecidos estão em frascos (“vials”). Todas as amostras desconhecidas estão identificadas com um código de 3 dígitos. Por favor confira cuidadosamente se o código consta da **Lista de Amostras Inorgânicas Desconhecidas**, depois escreva o seu código de estudante e nome na lista. (A lista acompanha as suas amostras desconhecidas). Cada frasco contém cerca de 20 mg de cristais ou pó de um composto puro. Cada conta-gotas (“dropper”) contém cerca de 1,5 mL de solução de um composto puro dissolvido em água destilada. A concentração das soluções desconhecidas situa-se entre 0,05 e 0,5 M (mol/L).

As amostras desconhecidas são:

HCl	H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄	ZnCl ₂	NH ₄ SCN
NaOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ SO ₃	BaCl ₂	K ₄ Fe(CN) ₆

Note que

- (1) Duas das amostras desconhecidas estão duplicadas.
- (2) A água de hidratação (dos cristais) foi omitida nas fórmulas da lista acima.

Na sua bancada existe um cesto de plástico que contém os equipamentos, as amostras desconhecidas e os reagentes a usar nesta tarefa.

Lista de Equipamentos

Equipamento	No.	Equipamento	No.
Eletrodo de fio de Pt	1	Eletrodo de fio de Au	1
Caixa de pilhas	1	Pilha	2
Palete (placa para <i>spot test</i>)	1	Filme preto (redondo)	1
Tesoura	1	Conta-gotas ("Dropper") (1 mL)	5
Colher de café	2		

Lista de Reagentes

Reagente	Conc.	Reagente	Conc.
KI	0,1M	pp (fenolftaleína)	0,01%
FeCl ₃	0,1M	Solução de amido	0,01%

Códigos de risco e segurança

Produtos Químicos	Fórmula	Códigos de Risco	Códigos de Segurança
Ácido clorídrico	HCl	36/37/38	26
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	35	26-30-45
Solução de hidróxido de sódio	NaOH	35	26-36/37/39-45
Solução de peróxido de hidrogénio (água oxigenada)	H ₂ O ₂	22-41	26-39
Solução de carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	36	22-26
Solução de cloreto de bário	BaCl ₂	20-25	45
Solução de sulfito de sódio	Na ₂ SO ₃	31-36/37/38	26-36
Solução de cloreto de zinco	ZnCl ₂	22-34-50/53	26-36/37/39-45-60-61
Solução de hexacianoferrato (II) de potássio	K ₄ Fe(CN) ₆	32	22-24/25
Solução de tiocianato de amónio	NH ₄ SCN	20/21/22-32-52/53	13-61
Cloreto de ferro(III) (sólido)	FeCl ₃	22-34	26-36/37/39-45
Iodeto de potássio (sólido)	KI	-	22-24/25 *
Solução de amido	-	-	-
Indicador de fenolftaleína		40	36/37

2-1 Para identificar as amostras desconhecidas, realize reações entre elas ou com os quatro reagentes fornecidos, e use a aparelhagem de eletrólise simples. Escreva a sua resposta (código de 3 dígitos) na folha de resposta.

Note

Depois de concluir o seu trabalho, por favor coloque os dois eletrodos (fios de Pt e Au) e as duas pilhas nos respectivos sacos de plástico, e coloque o equipamento e os reagentes (incluindo as amostras desconhecidas) no local original (cesto de plástico).

2-2 Neste trabalho prático, você realizou uma série de testes para identificar (ou confirmar) as amostras desconhecidas. Escreva as equações químicas que traduzam as reações envolvidas:

- A. Escreva a equação de eletrólise que o ajudaria a confirmar qual das amostras desconhecidas é o ZnCl_2 .
- B. Escreva uma equação que mostre como remover o depósito de Zn formado no eletrodo (limitando-se ao uso dos itens fornecidos para esta tarefa).