

Nome:

Código:



# Practical Examination

**44th International  
Chemistry Olympiad**  
**July 24, 2012**  
**United States  
of America**

# Instruções (Experimento 1)

- O caderno do experimento 1 desta prova e suas folhas de resposta é constituído por 10 páginas.
- Você tem 15 minutos para ler esta prova antes de iniciar a realização das experiências.
- Você tem **2 horas e 15 minutos** para completar o experimento **1**.
- Inicie a prova apenas quando a ordem **START** for dada. Deve parar imediatamente o seu trabalho quando a ordem **STOP** for dada. Um atraso de 5 minutos resultará na sua desclassificação nesta prova. Após a **ordem STOP** ser dada, **espere junto da sua bancada de trabalho**. O responsável do laboratório irá verificar o seu espaço na bancada. **Deverá deixar** na sua bancada:
  - O caderno do experimento/ folha resposta (este caderno)
- Siga as **regras de segurança** apresentadas no regulamento da IChO. Enquanto estiver no laboratório, deve usar **óculos de segurança** ou os seus óculos se tiverem sido aprovados. Deverá usar **luvas** quando manusear produtos químicos.
- Receberá apenas **UMA ADVERTÊNCIA** do responsável pelo laboratório se infringir as regras de segurança. Na segunda infração das regras será mandado embora do laboratório e terá zero pontos na prova prática.
- Não hesite em perguntar a um responsável pelo laboratório se tiver alguma dúvida em questão relativa a segurança ou se precisar sair do laboratório.
- Só lhe é permitido trabalhar no espaço que lhe foi reservado.
- Utilize apenas a esferográfica/caneta fornecida, e não o lápis, para responder às perguntas.
- Utilize a calculadora que lhe foi fornecida.
- Todos os resultados deverão ser escritos na área que lhe está indicada nas folhas de resposta. Tudo o que estiver escrito fora dessa área não será corrigido. Utilize o verso das folhas se necessitar de folha de rascunho.
- Utilize o recipiente etiquetado como “**Used Vials**” para colocar os restos das porta amostras fechados com as soluções da reação.
- Utilize o recipiente etiquetado como “**Liquid Waste**” para colocar restos de solução
- Utilize o recipiente etiquetado como “**Broken Glass Disposal**” para colocar os fragmentos de vidro da ampola.
- Produtos químicos ou material de laboratório **serão fornecidos** sem qualquer penalização apenas uma vez exceto no caso da acetona- $d_6$  (ver pág. 6). Cada pedido adicional resultará numa **perda de 1 ponto** dos 40 pontos destinados à prova prática.
- Se desejar, solicite a versão oficial em Inglês desta prova que está disponível apenas para esclarecimento.

Nome:

Código:

## Reagentes e Equipamento (Experimento 1)

**Reagentes (o rótulo real é o que está indicado em negrito)**

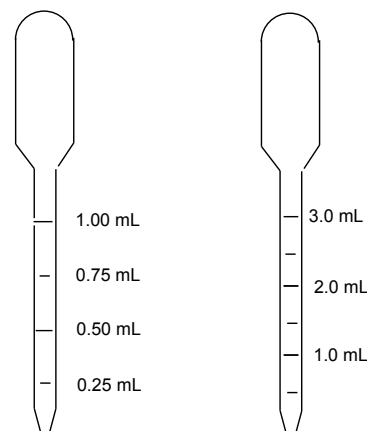
	Codigo de Risco <sup>+</sup>	Codigo de Segurança <sup>+</sup>
~ <b>2 M HCl</b> ,* solução aquosa, frasco com 50 mL	R34, R37	S26, S45
~ <b>0.01 M KI<sub>3</sub></b> ,* solução aquosa, frasco com 10 mL, etiquetado “I <sub>2</sub> ”.		
Acetona, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , M = 58,08 g mol <sup>-1</sup> , densidade = 0,791 g mL <sup>-1</sup> , frasco com 10,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
<b>Acetona-d<sub>6</sub></b> , (CD) <sub>2</sub> CO, M = 64,12 g mol <sup>-1</sup> , densidade = 0,872 g mL <sup>-1</sup> , ampola de 3,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> Ver página 3 o significado das frases de Risco e Segurança.

\* A concentração exata e a indicada na etiqueta do frasco.

### Material no - Kit #1

- Um frasco de vidro com água destilada
- Quinze frascos porta-amostras de 20 mL com rolha de rosca verde em Teflon
- Dez pipetas de plástico de 1 mL graduadas em divisões de 0,25 mL (ver desenho à direita).
- Dez pipetas de plástico de 3 mL graduadas em divisões de 0.50 mL (ver desenho à direita).
- Um cronómetro digital (stopwatch)



Nome:

Código:

## **Codigos de Risco e de Segurança (Experimento 1)**

R11 Altamente inflamável

R34 Causa queimaduras

R36 Irritante para os olhos

R37 Irritante para as vias respiratórias

R66 Exposição repetida pode causar secura da pele ou gretas

R67 Vapores podem causar sonolência e tonturas

S9 Mantenha o recipiente em local bem ventilado

S16 Manter longe de fontes de ignição

S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente com água abundante e consultar o médico

S45 Em caso de acidente ou se se sentir mal, consultar um médico imediatamente.

Nome:

Código:

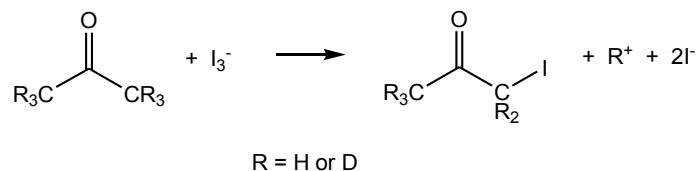
**Experimento 1****18% do total**

a	b	c	d	e	f	g	Experimento 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

**Cinética, Efeito Isotópico e Mecanismo de Iodação da Acetona**

O conhecimento dos mecanismos das reações químicas motivam avanços quer na síntese quer em catálise. Uma poderosa ferramenta para investigar os mecanismos da reação é o estudo da sua cinética porque o modo como a velocidade da reação varia em função das condições da reação, depende diretamente do mecanismo da reação. Uma segunda ferramenta importante é o estudo da substituição isotópica em moléculas. Apesar dos isótopos apresentarem reatividade semelhante a diferença na massa nuclear provoca pequenas alterações na velocidade da reação.

Este experimento vai usar estes efeitos cinéticos e isotópicos para conseguir ter informação sobre o mecanismo de iodação da acetona em meio ácido:



A reação ocorre segundo a seguinte lei da velocidade

$$\text{Velocidade} = k[\text{acetona}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

onde a constante da velocidade  $k$  e os valores da ordem da reação  $m$ ,  $n$ , e  $p$  devem ser determinados. Você também irá comparar a reatividade da acetona com a da acetona- $d_6$  (deuterada), onde os seis átomos de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) foram substituídos por deutério ( $^2\text{H}$ , D), com o objetivo de determinar o efeito isotópico ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) da reação. Através destes dados tire conclusões sobre o mecanismo desta reação.

***Leia atentamente todo o procedimento desta tarefa e planeje o seu trabalho antes de começar.***

Nome:

Código:

## **Procedimento**

**A velocidade de uma reação depende da temperatura. Registre aqui a temperatura do seu laboratório (solicite o valor ao assistente de laboratório):**

°C

### **Instruções para o uso do cronômetro digital (stopwatch)**

- (1) Pressione a tecla [MODE] até aparecer COUNT UP no visor.
- (2) Para iniciar a contagem do tempo, pressione a tecla [START/STOP].
- (3) Para parar a contagem, pressione novamente a tecla [START/STOP].
- (4) Para voltar ao zero no visor, pressione a tecla [CLEAR].

### **Procedimento Geral**

Meça os volumes de ácido clorídrico, de água destilada e da solução de tri-iodeto de potássio (frasco etiquetado como “I<sub>2</sub>”) que escolheu para um frasco reacional. As concentrações iniciais dos reagentes na mistura reacional devem estar entre os valores abaixo indicados (não necessita de explorar toda a gama de valores, mas os seus valores não devem estar fora dos intervalos dados):

[H<sup>+</sup>]: Entre 0,2 e 1,0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: Entre 0,0005 e 0,002 M

[acetona]: Entre 0,5 e 1,5 M

Para iniciar a reação, adicione o volume escolhido de acetona ao frasco reacional que contém os outros reagentes. Tampe rapidamente o frasco reacional, inicie a cronometragem, agite-o vigorosamente e coloque-o sobre uma superfície branca. Registre os volumes de reagentes que escolheu na tabela **a**. A partir do momento que iniciar a reação não toque ou segure no frasco reacional no nível do líquido. O progresso da reação pode ser detectado visualmente pelo desaparecimento da cor amarela-acastanhada do ion tri-iodeto. Registre o tempo necessário para que a cor desapareça. Quando a reação estiver completa coloque o frasco reacional de lado e deixe-o fechado para que você mesmo não fique exposto aos vapores de iodoacetona.

Repita as vezes que considerar necessárias usando diferentes concentrações de reagentes. Registre os valores das concentrações de reagentes que usou na tabela **c**.

*Sugestão: altere uma concentração de cada vez.*

Nome:

Código:

Uma vez estudada a velocidade da reação da acetona, você deve fazer o mesmo para estudar a velocidade da reação da acetona- $d_6$ . Note que no caso da acetona- $d_6$  você só dispõe de 3,0 mL devido ao fato dos reagentes isotopicamente marcados serem muito caros. Conseqüentemente, no caso de necessitar de mais acetona- $d_6$  você será penalizado com 1 ponto. **Quando necessitar de usar este reagente, levante a mão e um supervisor do laboratório irá abrir a sua ampola.** As reações de compostos deuterados são geralmente mais lentas do que as dos compostos substituídos apenas por hidrogênio. Assim, quando trabalhar com  $(CD_3)_2CO$  deve usar as condições reacionais que promovem a reação mais rápida.

Quando terminar o trabalho:

- a) Esvazie a garrafa de água e coloque-a juntamente com todo o material não utilizado na caixa etiquetada “Kit #1”;
- b) Coloque as pipetas e os frascos reacionais usados nos recipientes apropriados que se encontram nas capelas;
- c) Utilize o recipiente etiquetado “**Broken Glass Disposal**” para colocar os restos de vidro da ampola.

Você deve arrumar e limpar a sua área de trabalho depois de ter sido dado a ordem de STOP.

Nome:

Código:

a. Registre na tabela seguinte os resultados da experiência com a acetona,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ . Não é preciso efetuar o número de experiências necessárias para preencher totalmente a tabela.

Exp. #	Volume da solução HCl, mL	Volume $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volume da solução $\text{I}_3^-$ , mL	Volume $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tempo de desaparecimento do $\text{I}_3^-$ , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

Exp- experiência

b. Registre na tabela seguinte os resultados da experiência com a acetona- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . Não é preciso efetuar o número de experiências necessárias para preencher totalmente a tabela.

Exp. #	Volume da solução HCl, mL	Volume $\text{H}_2\text{O}$ , mL	Volume da solução $\text{I}_3^-$ , mL	Volume $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , mL	Tempo de desaparecimento do $\text{I}_3^-$ , s
1d					
2d					
3d					
4d					

c. Utilize a tabela seguinte para registrar as concentrações e as velocidades calculadas para as reações que estudou. Assuma que o volume de cada mistura reacional é igual à soma dos volumes dos seus constituintes. **Não é necessário usar todas as experiências que realizou para calcular o valor de  $k$  (partes e e f) mas você deve indicar que experiência ou experiências usou nos seus cálculos. Para tal, assinale na coluna da direita e na caixa respectiva a(s) experiência(s) que utilizou para efetuar os cálculos.**



Nome:

Código:

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Exp #	Concentração Inicial [H <sup>+</sup> ], M	Concentração Inicial [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], M	Concentração Inicial [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO], M	Velocidade de desaparecimento do I <sup>3-</sup> , M s <sup>-1</sup>	Experiência utilizada nos cálculos de k <sub>H</sub> ?	
					Sim	Não
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Exp #	Concentração Inicial [H <sup>+</sup> ], M	Concentração Inicial [I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], M	Concentração Inicial [(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO], M	Velocidade de desaparecimento do I <sup>3-</sup> , M s <sup>-1</sup>	Experiência utilizada nos cálculos de k <sub>D</sub> ?	
					Sim	Não
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

d. Indique os valores da ordem de reação para a acetona, tri-iodito e ion hidrogênio.

$$\text{velocidade} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

m =

n =

p =

Nome:

Código:

e. Calcule a constante de velocidade  $k_H$  da reação da acetona,  $(CH_3)_2CO$ , e indique as suas unidades.

$k_H =$

f. Calcule a constante de velocidade  $k_D$  da reação da acetona- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , e calcule o valor da razão de  $k_H/k_D$  (o efeito isotópico da reação).

$k_D =$

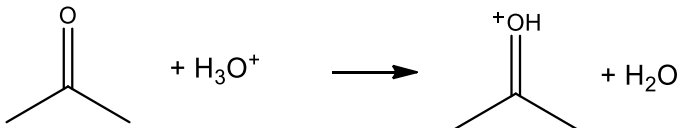
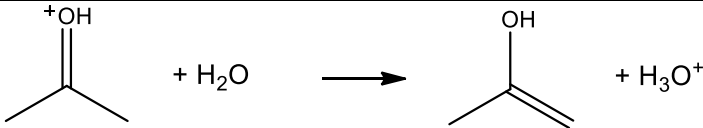
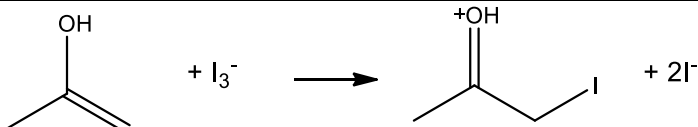
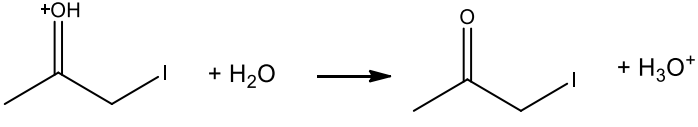
$k_H/k_D =$

Nome:

Código:

**g.** Através dos dados da cinética e do efeito isotópico podem ser tiradas conclusões sobre o mecanismo desta reação. Abaixo é proposto um mecanismo possível para a iodação da acetona. Uma das reações é o passo determinante da velocidade da reação (R.D.S).

No quadro abaixo, na coluna “R.D.S consistente com a lei da velocidade” à direita de cada etapa do mecanismo, marque com (✓) se a lei de velocidade obtida experimentalmente (parte **d**) é **consistente** com essa etapa e marque com um (X) se a lei de velocidade obtida experimentalmente **não é consistente** com a respectiva etapa. Na coluna “R.D.S consistente com o efeito isotópico” marque com (✓) se as medidas do efeito isotópico obtidas experimentalmente (parte **f**) são **consistentes** com essa etapa e marque com um (X) se o efeito isotópico obtido experimentalmente **não é consistente** com a respectiva etapa

	R.D.S. consistente com a lei da velocidade?	R.D.S consistente com o efeito isotópico?
		
		
		
		

# Instruções (Experimento 2)

- Este exame contém **13** páginas para o Experimento 2 e respectivas folhas de resposta.
- Você tem 15 minutos para ler este caderno, antes de iniciar os experimentos.
- Você tem **2 horas e 45 minutos** para completar o **Experimento 2**. Quando planejar seu trabalho, por favor, considere que uma das etapas requer 30 minutos.
- Comece somente quando o comando **START** for dado. Você deve parar seu trabalho, imediatamente, quando o comando **STOP** for anunciado. Uma demora de 5 minutos implicará no cancelamento de seu exame prático. Após o **comando STOP** ter sido dado, **espere em sua bancada de laboratório**. Um supervisor checará sua bancada. Os seguintes itens deverão **ser deixados em sua bancada**:

O exame / folhas de resposta (este caderno)

Uma placa de TLC em um saco plástico com zipper e com seu código de estudante

O vidrinho (vial) rotulado “Product”

- Você deve seguir as **regras de segurança** dadas no regulamento da IChO. Enquanto você estiver no laboratório use os óculos de segurança ou seus próprios óculos, se tiver sido aprovado. Use a **pêra** fornecida. Você deve usar **luvas** quando manusear os reagentes.
- Você receberá somente **UMA ADVERTÊNCIA** do supervisor de laboratório, se você quebrar as regras de segurança. Se ocorrer uma segunda vez, você retirado do laboratório e terá nota zero em seu exame prático.
- Não hesite em perguntar ao seu assistente se tiver dúvida com relação às normas de segurança ou se precisar sair do laboratório.
- Você poderá trabalhar somente no espaço reservado para você.
- Use somente a caneta fornecida, e não um lápis, para escrever suas respostas.
- Use a calculadora fornecida.
- Todos os resultados deverão ser escritos nos espaços apropriados, nas folhas de resposta. O que for escrito for não será corrigido. Use os versos das folhas se necessitar de fazer rascunhos.
- Use o frasco rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para descartar os vidros usados.
- Use o frasco rotulado como “**Liquid Waste**” para descartar todas as soluções usadas.
- Reagentes e materiais de laboratório somente serão **repostos**, sem penalidade, a primeira vez. Cada incidente posterior será punido com a **perda 1 ponto** dos 40 pontos desse exame.
- A versão oficial em inglês deste exame está disponível e poderá ser solicitada somente para esclarecimentos.