

Exame Experimental



"Bonding the World with Chemistry"

49th INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Nakhon Pathom, THAILAND

Instruções Gerais.

- ❑ **Páginas:** Esse caderno contém 37 páginas para exame experimental (incluindo as folhas de resposta). Há um total de 3 práticas – Prática 1A, Prática 1B e Prática 2.
- ❑ **Leitura do Exame:** Os estudantes terão 15 minutos para a leitura desse caderno de exame antes dos experimentos serem iniciados. A versão oficial em inglês desse caderno de exame está disponível apenas para consulta a fim de dirimir eventuais dúvidas.
- ❑ **Tempo de Exame:** Os estudantes terão um tempo total de 5 horas para completar todas as práticas do exame. Quando planejar o seu trabalho, perceba que alguns passos necessitam de 20 a 30 minutos.
- ❑ **Início/fim:** Os estudantes devem começar assim que for dado o comando “START” e devem parar o seu trabalho imediatamente quando o comando “STOP” for anunciado.
 - O supervisor irá avisar quando faltarem 30 minutos para o comando “STOP”.
 - O atraso em parar a prática após o comando “STOP” já anunciado há **1 minuto** levará ao cancelamento de seu exame prático.
 - Após o comando “STOP” ser anunciado, coloque seus papéis do exame dentro do envelope do exame e aguarde em seu espaço no laboratório. O supervisor de laboratório deve vir pegar os seus papéis de exame e seus itens a serem avaliados, bem como verificar o seu espaço de laboratório.
- ❑ **Segurança:** Você deve seguir as regras de segurança fornecidas no regulamento da IChO. Enquanto estiver no laboratório, você deve usar os óculos de segurança. Seus óculos pessoais podem ser usados se o supervisor autorizar. Você deve usar as luvas fornecidas quando manusear reagentes ou substâncias químicas.
 - Se você infringir as regras de segurança dos regulamentos da IChO, você receberá somente **1 (UMA) ADVERTÊNCIA** do supervisor de laboratório. Qualquer infração posterior à primeira advertência resultará em expulsão do laboratório e nota zero em todo o exame experimental.
 - Não é permitido comer e beber no laboratório.
 - **Questão de segurança: Pipetar com a boca é estritamente proibido.**
 - Não hesite em perguntar ao seu assistente ou supervisor de laboratório se você tiver qualquer dúvida em relação às questões de segurança. Informe ao seu supervisor quando necessitar sair do laboratório em uma pausa para o banheiro ou para o lanche.
- ❑ **Espaço de trabalho:** Somente lhe é permitido trabalhar no espaço designado para você. Espaços e equipamentos compartilhados devem ser limpos após o uso.

- Recarga e reposição de produtos químicos:** Reagentes e vidrarias, a menos que seja observado, não estão sujeitos à recarga e reposição. Reagentes e vidrarias serão recarregados ou repostos sem penalidade somente no primeiro incidente. Cada incidente posterior resultará na retirada de 1 ponto dos 40 pontos do exame experimental.
- Descarte:** Deixe todos os reagentes e vidrarias em seu espaço de trabalho. Sobras de reagentes devem ser descartados em recipiente designado para cada prática.
- Folhas de resposta:** Todos os resultados e respostas devem estar claramente escritos no espaço apropriado nas folhas de resposta para pontuação. Somente respostas escritas com caneta serão pontuadas.
- Escreva o seu código de estudante em cada página.
 - Use somente as canetas providenciadas para você.
 - Qualquer coisa escrita fora da área apropriada nas folhas de resposta não serão pontuadas. Você pode usar o verso das folhas como rascunho.
 - Para qualquer cálculo, use somente a calculadora fornecida.
- Mantenha-se hidratado durante o exame experimental.** Bebidas e lanches são fornecidos na parte de fora do laboratório.
- O espectrofotômetro UV deve ser compartilhado entre você e um outro estudante.**

Durante as primeiras 2 horas, seu uso é livre. Você deve esperar até que o outro estudante termine. Você não pode usar o espectrofotômetro por mais de 1 hora. (Mais que isso você será solicitado a parar e deixar o outro estudante usá-lo).

Você pode voltar ao espectrofotômetro se ele estiver livre. Organize o seu trabalho para não desperdiçar tempo esperando.

Tempo	09:00-10:00	10:00-11:00	11:00-12:00	12:00-13:00	13:00-14:00
Alocação	Livre	Livre	L	R	Livre

L = estudante do lado esquerdo do espectrofotômetro.

R = estudante do lado direito do espectrofotômetro.

Você tem o direito de trabalhar as práticas em qualquer ordem.

Exame Experimental

Prática 1A

Reagentes e equipamentos (Prática 1A).**I. Reagentes e materiais** (o rótulo real de cada um é dado em negrito)

	Códigos de risco e segurança^a
Solução para calibração de instrumento (Instrument Check solution), 80 cm ³ em um recipiente plástico	
Solução de indicador de alaranjado de metila (Methyl orange indicator solution) 2,00x10 ⁻⁴ mol dm ⁻³ , 30 cm ³ em um recipiente de vidro de boca larga.	H301
Solução de indicador azul de bromotimol (Bromothymol blue indicator solution) 1,00x10 ⁻³ mol dm ⁻³ , 30 cm ³ em um recipiente de vidro de boca larga.	H226
Solução de indicador vermelho de metila (Methyl red indicator solution), 10 cm ³ em um recipiente de vidro de boca larga.	H225-H319-H371
HCl 1 mol dm ⁻³ , 30 cm ³ em um recipiente plástico	H290-H314-H335
NaOH 1 mol dm ⁻³ , 30 cm ³ em um recipiente plástico	H290-H314
Solução tampão (Buffer Solution A), 110 cm ³ em um recipiente plástico	
Solução desconhecida X (Unknown solution X), 50 cm ³ em um recipiente plástico	
Solução desconhecida Y (Unknown solution Y), 50 cm ³ em um recipiente plástico	
Solução desconhecida Z (Unknown solution Z), 50 cm ³ em um recipiente plástico	

^aVeja a página 35 para as definições de códigos de risco e segurança

II. Equipamentos e vidrarias

Equipamentos compartilhados	Quantidade
Espectrofotômetro UV-visível	1 para cada 2 estudantes
Vidrarias individuais	Quantidade
Béquer, 25 cm ³	2
Balão volumétrico, 25,00 cm ³	9
Pipeta graduada, 2,00 cm ³	2
Proveta, 10,0 cm ³	3
Pipeta de Pasteur	6
Bulbo de borracha para pipeta de Pasteur	6
Pipetador de borracha (ou pera)	1
Bandeja para pipetas	1
Tubos de ensaio (13 x 100 mm)	6
Estante para tubos de ensaio	1
Cubeta plástica, caminho óptico = 1,00 cm	1
Recipiente de descarte, 1 dm ³	1
Conjunto de etiquetas em saco com zíper	1

Prática 1A 13%	a		b			c		Total
	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	
Pontuação máxima	12	2	6	1	1	2	2	26
Pontuação obtida								

13% da Nota Total da IChO

Prática 1A: Indicador ácido-base e sua aplicação para a medida de pH

Indicadores ácido-base são ácidos (ou bases) fracas que exibem diferentes colorações quando estão presentes em solução nas suas formas ácida (HIn, cor 1) ou básica (In⁻, cor 2). Eles sofrem a seguinte reação em solução aquosa diluída.



À medida que o pH de uma solução contendo o indicador muda, o equilíbrio mostrado acima será deslocado para os reagentes (HIn) ou produtos (In⁻), causando a mudança de coloração da solução de acordo com as concentrações de cada uma das formas presentes. Em solução fortemente ácida, a maior parte do indicador estará presente na forma HIn (cor 1), e em solução fortemente básica, a maior parte do indicador estará presente na forma In⁻ (cor 2). Em valores de pH intermediários, a solução será uma mistura da cor 1 (absorção no comprimento de onda 1) e da cor 2 (absorção no comprimento de onda 2), dependendo das quantidades relativas de HIn e In⁻ presentes.

Pelo monitoramento dos valores de absorvância em 2 comprimentos de onda, as concentrações de HIn e In⁻ podem ser calculadas pelas expressões seguintes:

$$\begin{aligned} A^{\lambda^1}_{\text{total}} &= A^{\lambda^1}_{\text{HIn}} + A^{\lambda^1}_{\text{In}^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda^1}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda^1}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-] \\ A^{\lambda^2}_{\text{total}} &= A^{\lambda^2}_{\text{HIn}} + A^{\lambda^2}_{\text{In}^-} \\ &= \varepsilon^{\lambda^2}_{\text{HIn}} b[\text{HIn}] + \varepsilon^{\lambda^2}_{\text{In}^-} b[\text{In}^-] \end{aligned}$$

onde b é caminho óptico da solução e ε a absorvância molar.

Em certo valor de pH, as quantidades relativas de HIn e In⁻ na solução estão relacionadas à constante de dissociação ácida (K_a) do indicador, como mostrado na equação a seguir:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Assim sendo, para um valor fornecido de pH, a constante de dissociação ácida (K_a) do indicador pode ser calculada quando as quantidades relativas de HIn e de In⁻ na solução são conhecidas.

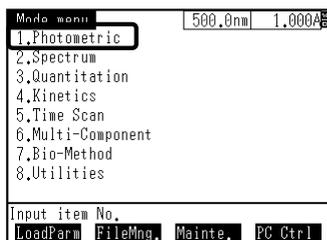
Procedimento Experimental

Instruções para uso do espectrofotômetro

1. Ajuste o espectrofotômetro para medir a absorvância em um comprimento de onda desejado seguindo o procedimento mostrado no diagrama.
2. Limpe a parte externa da cubeta contendo água destilada e insira a cubeta no compartimento de amostra (*sample compartment*).
3. Ajuste o zero de absorvância usando água.
4. Remova a cubeta, e substitua a água da cubeta pela amostra em solução a ser analisada. Tome o cuidado para eliminar as bolhas e limpe o exterior da cubeta antes de colocá-la no compartimento de amostra (*sample compartment*).
5. Leia o valor para a absorvância da amostra.

Nota: Quando mudar o comprimento de onda, tome o cuidado de ajustar o zero de absorvância usando “água”.

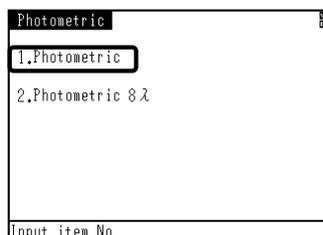




Passo 1: Pressione 1

Pressione o número 1 no teclado (Keypad) para selecionar o modo “Photometric”

Nota: Se o menu principal não for mostrado na tela (Screen) como na figura à esquerda, aperte [return] no teclado (Keypad)



Passo 2: Pressione 1

Pressione o número 1 “Photometric” no teclado (Keypad) para selecionar o modo de comprimento de onda único.



Passo 3: Defina o comprimento de onda

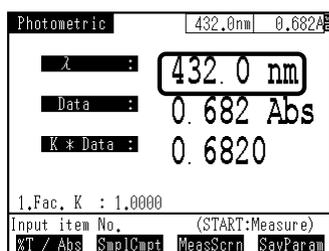
Pressione o botão [GO TO WL] no teclado (Keypad) para selecionar o comprimento de onda

Pressione os números no teclado (Keypad)

Nota: Por exemplo, se o comprimento de onda desejado for 432, pressione 4 3 2 no teclado (Keypad).

Pressione [ENTER] no teclado (Keypad)

[GO TO WL] → 4 3 2 → [ENTER]

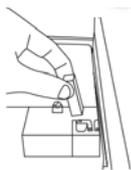


Nota: Se a Abs não for mostrada na tela (Screen), pressione [F1] no teclado (Keypad) para mudar entre %T e Abs



Enxague com água deionizada (DI water)

Preencha a cubeta com a solução até cerca de $\frac{3}{4}$ de sua altura e seque-a com papel



Passo 4: Obtenha o valor da absorbância

Coloque a cubeta contendo água no compartimento da amostra (*Sample compartment*) e pressione [AUTO ZERO] no teclado.

Coloque a cubeta contendo a solução-amostra no compartimento da amostra (*Sample compartment*) para medir a absorbância.

Repita os passos 3-4 para medir a absorbância em outros comprimentos de onda

Informações Gerais

Em HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, os indicadores estão todos na forma ácida (HIn).

Em NaOH $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, os indicadores estão todos na forma básica (In⁻).

Não haverá pontuação para a resposta nos quadros de linha pontilhada.

NOTA:

É sugerido aos estudantes checar o espectrofotômetro antes de usá-lo, pela medida dos valores de absorvância da solução de verificação do instrumento (*Instrument Check solution*) em dois comprimentos de onda diferentes, 430 nm e 620 nm.

Espectrofotômetro No. _____ foi usado durante o experimento.

Anote os valores de absorvância da solução de verificação do instrumento (Instrument Check solution).

	A (430 nm)	A (620 nm)
Valor Medido	_____	_____
Valor-Guia	0,220 – 0,260	0,450 – 0,510

Caso os valores medidos estejam dentro dos valores-guia, você poderá proceder com o restante do experimento. Caso contrário, solicite assistência.

Parte a**Medidas de absorvância do indicador ácido-base alaranjado de metila (methyl orange) em ácido forte e em base forte**

1. Pipete $1,50 \text{ cm}^3$ da solução do **indicador alaranjado de metila (methyl orange indicator)** $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em um balão volumétrico de $25,00 \text{ cm}^3$, adicione $2,5 \text{ cm}^3$ de HCl 1 mol dm^{-3} dentro do balão e complete o volume com água destilada. Anote as absorvâncias a 470 nm e 520 nm.
2. Pipete $2,00 \text{ cm}^3$ da solução do **indicador alaranjado de metila (methyl orange indicator)** $2,00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ em um balão volumétrico de $25,00 \text{ cm}^3$, adicione $2,5 \text{ cm}^3$ de NaOH 1 mol dm^{-3} dentro do balão e complete o volume com água destilada. Anote as absorvâncias a 470 nm e 520 nm.
3. Calcule as absorvâncias molares a 470 nm e 520 nm das formas ácidas e básicas do **alaranjado de metila (methyl orange)**.

a1) Anote os valores de absorvância do alaranjado de metila (*methyl orange*) em soluções ácida e básica.

(Você não precisa preencher a tabela toda.)

Alaranjado de metila na forma ácida	A (470 nm)	A (520 nm)
Medida 1		
Medida 2		
Medida 3		
Valor aceito (3 dígitos após a vírgula)	_____	_____

Alaranjado de metila na forma básica	A (470 nm)	A (520 nm)
Medida 1		
Medida 2		
Medida 3		
Valor aceito (3 dígitos após vírgula)	_____	_____

a2) Calcule as absorvidades molares das formas ácida e básica do alaranjado de metila (*methyl orange*) (unidades, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Área para cálculos

As absorvidades molares das formas ácida e básica de alaranjado de metila são as seguintes: (unidades, $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

	forma ácida (HIn)		forma básica (In ⁻)	
	$\epsilon^{470}_{\text{HIn}}$	$\epsilon^{520}_{\text{HIn}}$	$\epsilon^{470}_{\text{In}^-}$	$\epsilon^{520}_{\text{In}^-}$
Alaranjado de metila	_____	_____	_____	_____

Parte b

Medidas de absorvência do indicador ácido-base azul de bromotimol (bromothymol blue) em solução tampão

O indicador azul de bromotimol é um indicador ácido-base que apresenta cor amarela quando ele está presente na sua forma ácida (HIn) e apresenta a cor azul quando ele está presente na sua forma básica (In⁻). A absorção máxima do azul de bromotimol na sua forma ácida é a 430 nm e a da sua forma básica é a 620 nm. As absorvidades molares do azul de bromotimol na sua forma ácida são $16600 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 430 nm e $0 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 620 nm. As absorvidades molares do azul de bromotimol na sua forma básica são $3460 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 430 nm e $38000 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 620 nm.

1. Pipete $1,00 \text{ cm}^3$ da solução do **indicador azul de bromotimol (bromothymol blue indicator)** $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em um balão volumétrico de $25,00 \text{ cm}^3$, e complete o volume usando a solução A. (Nota: a solução A é uma solução tampão de $\text{pH} = 7,00$)
2. Anote as absorvências a 430 nm e 620 nm.
3. Calcule as concentrações da forma ácida e da forma básica da solução de **azul de bromotimol (bromothymol blue indicator)** no balão volumétrico.
4. Calcule a constante de dissociação ácida do **azul de bromotimol (bromothymol blue)**.

b1) Anote os valores de absorvência do azul de bromotimol na solução tampão

(Você não precisa preencher toda a tabela.)

Azul de bromotimol na solução tampão	A (430 nm)	A (620 nm)
Medida 1		
Medida 2		
Medida 3		
Valor aceito (3 dígitos após a vírgula)	_____	_____

Parte c**Determinação do pH da solução usando o indicador ácido-base vermelho de metila (methyl red)**

O vermelho de metila é um indicador que apresenta cor rosa-avermelhado quando ele está presente na sua forma ácida (HIn) e apresenta cor amarela quando ele está presente na sua forma básica (In⁻). As absorvidades molares do vermelho de metila na sua forma ácida são 9810 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ a 470 nm e 21500 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ a 520 nm. As absorvidades molares do vermelho de metila na sua forma básica são 12500 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ a 470 nm e 1330 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ a 520 nm. O pK_a do vermelho de metila é 4,95.

Nota: Não é necessário medir o volume usado nesta parte com exatidão, uma vez que isto não afeta a exatidão dos resultados obtidos.

1. Encha um tubo de ensaio até um quarto com a solução X de pH desconhecido. Adicione três gotas do **vermelho de metila (methyl red)** dentro da solução e misture completamente. Anote a cor.
2. Encha um tubo de ensaio até um quarto com a solução Y de pH desconhecido. Adicione três gotas do **vermelho de metila (methyl red)** dentro da solução e misture completamente. Anote a cor.
3. Encha um tubo de ensaio até um quarto com a solução Z de pH desconhecido. Adicione três gotas do **vermelho de metila (methyl red)** dentro da solução e misture completamente. Anote a cor.

Anote a cor do indicador nas soluções-amostras (sem pontuação)

indicador	Cor observada		
	na amostra X	na amostra Y	na amostra Z
Vermelho de metila			

c1) Dentre as três soluções-amostra, selecione aquela que pode ter o pH determinado espectrofotometricamente usando o vermelho de metila como indicador.

 Amostra X

 Amostra Y

 Amostra Z

4. Use uma proveta para transferir 10 cm³ da solução desconhecida selecionada para um béquer. Adicione três gotas do indicador **vermelho de metila (methyl red)** dentro da solução e misture completamente. Anote a absorbância a 470 nm e a 520 nm.
5. Calcule a razão entre as concentrações da forma básica e da forma ácida do **vermelho de metila (methyl red)** na solução.
6. Calcule o pH da solução desconhecida selecionada.

Anote os valores de absorvância da solução resultante

solução desconhecida selecionada	A (470 nm)	A (520 nm)

c2) Calcule a razão entre as concentrações da forma básica e da forma ácida do **vermelho de metila (methyl red)** na solução desconhecida e o valor de pH da solução desconhecida.

Área para cálculos

A razão entre as concentrações da forma básica e da forma ácida do **vermelho de metila (methyl red)** na solução desconhecida e o valor de pH da solução desconhecida são:

Amostra	$[\text{In}^-] / [\text{HIn}]$	pH
	_____	_____
	(2 dígitos após a vírgula)	(2 dígitos após a vírgula)

Exame Experimental

Prática 1B

Reagentes e equipamentos (Prática 1B)**I. Reagentes e materiais** (em negrito está escrito o que contém no rótulo)

	Códigos de risco e segurança^a
Solução A - Solution A (KIO₃ 10.7042 g in 5.00 dm³), 60 cm ³ em um recipiente de plástico.	H272-H315-H319-H335
Solução B (Solution B) (solução saturada de Ca(IO ₃) ₂), 50 cm ³ em um recipiente de plástico.	H272-H315-H319-H335
Solução C (Solution C) (Ca(IO ₃) ₂ saturado em solução diluída de KIO ₃ de concentração desconhecida), 50 cm ³ em um recipiente de plástico.	H272-H315-H319-H335
Solução de Na₂S₂O₃ , 200 cm ³ , em um recipiente de plástico	
Solução de KI 10% (m/v), KI 10% (w/v) , 100 cm ³ , em um recipiente de plástico.	H300-H330-H312-H315-H319-H335
HCl 1 mol dm⁻³ , 100 cm ³ , em um recipiente de plástico.	H290-H314-H335
Solução de amido 0,1% (m/v), Starch solution 0,1% (w/v) , 30 cm ³ , em um recipiente conta-gotas de vidro.	
Água destilada (Distilled water), 500 cm ³ em uma Pisseta.	
Água destilada (Distilled water), 1000 cm ³ em um galão de plástico.	

^aVeja a página 35 para a definição de Códigos de risco e segurança

II. Equipamentos e Vidrarias

Vidrarias Individuais	Quantidade
Béquer, 100 cm ³	2
Béquer, 250 cm ³	1
Erlenmeyer, 125 cm ³	9
Pipeta volumétrica, 5,00 cm ³	2
Pipeta volumétrica, 10,00 cm ³	1
Proveta, 10,0 cm ³	1
Proveta, 25,0 cm ³	2
Pipeta de Pasteur	1
Bulbo de borracha para pipeta de Pasteur	1
Funil de vidro, 7,5 cm de diâmetro	2
Funil de plástico, 5,5 cm de diâmetro	1
Papel de filtro em uma bolsa com zíper	3
Bureta, 50,0 cm ³	1
Suporte e Garra para bureta	1
Argola ou anel de suporte	2

Prática 1B	a			b			c			Total
	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3	
Pontuação máxima	1	5	1	6	1	2	6	1	3	26
Pontuação obtida										

13% da Nota Total da IChO

Problema 1B: Iodato de cálcio

O iodato de cálcio é um sal inorgânico composto por íons de cálcio e iodato. $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ é moderadamente solúvel em água. O equilíbrio é estabelecido entre o sal não dissolvido e a solução saturada do sal.



Os dados de titulação serão usados para determinar a concentração de íons iodato em uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ e, em seguida, para determinar o valor de K_{ps} para $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

A concentração de íon iodato será determinada, na presença de iodeto de potássio (KI), por titulação com uma solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). O amido será usado como indicador.

A “Parte a” está associada à padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A “Parte b” é a determinação do K_{ps} do $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

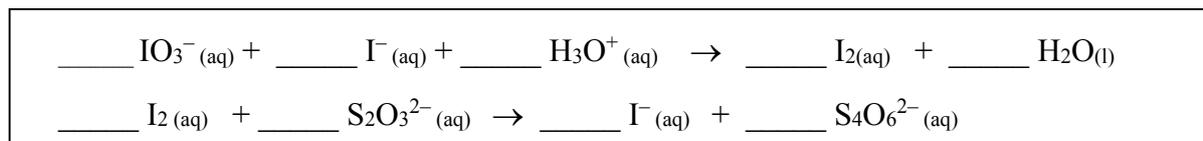
Na “Parte c”, o $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ sólido é dissolvido numa solução diluída de KIO_3 de concentração desconhecida. Após repouso por 3 dias, o equilíbrio também é estabelecido entre o sal não dissolvido e a solução saturada do sal. A concentração de íon iodato será determinada usando o mesmo método titulométrico e, em seguida, usada para calcular a concentração da solução diluída de KIO_3 .

Parte a

Padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1. Preencha a bureta com a solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
2. Pipete $10,00 \text{ cm}^3$ da solução padrão de KIO_3 (fornecida como solução A: $10,7042 \text{ g}$ de KIO_3 em $5,00 \text{ dm}^3$) para um Erlenmeyer. Adicione 10 cm^3 de KI 10% (m/v) e 10 cm^3 de HCl 1 mol dm^{-3} ao Erlenmeyer. A solução deve se tornar marrom escura à medida que o I_2 é formado.
3. Titule com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a mistura se tornar amarelo pálido. Adicione 2 cm^3 de solução de amido 0,1% (m/v). A solução deve ficar azul escura. Titule cuidadosamente até o ponto final incolor. Anote o volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a1) Balanceie as equações químicas relevantes.



a2) Anote o volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Você não precisa preencher a tabela inteira)

	Número da Titulação		
	1	2	3
Leitura inicial da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Leitura final da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Volume consumido da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3			

Volume aceito, cm^3 ; $V_1 =$
--

a3) Calcule a concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mol dm^{-3} : _____ (responda com 4 dígitos após a vírgula)
--

(Se você não conseguir encontrar a concentração de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, use a concentração de $0,0700 \text{ mol dm}^{-3}$ para os cálculos adicionais.)

Parte b**Determinação do Kps de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$**

1. Você recebeu o filtrado de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ filtrada (Solução B).
2. Pipete $5,00 \text{ cm}^3$ do filtrado (Solução B) para um Erlenmeyer. Adicione 10 cm^3 de KI 10% (m/v) e 10 cm^3 de HCl 1 mol dm^{-3} ao Erlenmeyer.
3. Titule com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a mistura se tornar amarelo pálida. Adicione 2 cm^3 de solução de amido 0,1% (m/v). A solução deve ficar azul escura. Titule cuidadosamente até o ponto final incolor. Anote o volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

b1) Anote o volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Você não precisa preencher a tabela inteira)

	Número da Titulação		
	1	2	3
Leitura inicial da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Leitura final da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Volume consumido da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3			

Volume aceito, cm^3 ; $V_2 =$

b2) Calcule a concentração da solução de IO_3^- na solução B.

Concentração de IO_3^- , mol dm^{-3} : _____ (responda com 4 dígitos após a vírgula)

b3) Calcule o valor do K_{ps} para o $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$.

K_{ps} para o $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 =$ _____ (responda com 3 algarismos significativos)

(Se você não conseguir encontrar o K_{ps} , use o valor 7×10^{-7} para os cálculos adicionais.)

Parte c

Determinação da concentração da solução desconhecida de KIO_3 diluída

1. Você possui o filtrado de uma solução saturada de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ dissolvida em solução diluída de KIO_3 de concentração desconhecida. A solução foi previamente filtrada. (fornecida como solução C).
2. Pipete $5,00 \text{ cm}^3$ do filtrado (solução C) para um Erlenmeyer. Adicione 10 cm^3 de KI 10% (m/v) e 10 cm^3 de HCl 1 mol dm^{-3} ao Erlenmeyer.
3. Titule com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até a mistura se tornar amarelo pálido. Adicione 2 cm^3 de solução de amido 0,1% (m/v). A solução deve ficar azul escura. Titule cuidadosamente até o ponto final incolor. Anote o volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

c1) Anote o volume da solução $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

(Você não precisa preencher a tabela inteira)

	Número da Titulação		
	1	2	3
Leitura inicial da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Leitura final da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3 , na bureta			
Volume consumido da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, cm^3			

Volume aceito, cm^3 ; $V_3 =$

c2) Calcule a concentração de IO_3^- na solução C.

Concentração de IO_3^- , mol dm^{-3} : _____ (responda com 4 dígitos após a vírgula)

c3) Calcule a concentração da amostra diluída de KIO_3 de concentração desconhecida.

Concentração de KIO_3 , mol dm^{-3} : _____ (responda com 4 dígitos após a vírgula)

Exame Experimental

Prática 2

Reagentes e Equipamentos (Prática 2).**I. Materiais e reagentes**

Reagentes	Identificado como (Rótulo)	Códigos de riscos e segurança ^a
Pentan-3-ona (MM = 86,13 g/mol), ~0,86 g ^b em um recipiente	A	H225-H319-H335-H336
<i>p</i> -clorobenzaldeído (MM = 140,57 g/mol), ~3,5 g ^c em um recipiente	B	H302-H315-H319-H335
Etanol, 200 cm ³ em uma pisseta	Ethanol	H225-H319
Solução aquosa de NaOH 2 mol dm ⁻³ , 25 cm ³ em um frasco	2N NaOH	H290-H314

^a Ver página 35 para definição sobre Códigos de riscos e segurança

^b Você deverá pesar o tubo contendo a pentan-3-ona instantes antes de utilizá-la. O valor exato pode ser calculado baseado na informação fornecida no rótulo.

^c O valor exato encontra-se indicado no rótulo.

II. Equipamentos e vidrarias

Equipamentos compartilhados	Quantidade
Balança	12 por laboratório
Bomba de vácuo (aspirador de água)	2 por bancada
Caixa de isopor com gelo	1 por fileira (pode ser recarregado)
Equipamentos individuais	Quantidade
Aagitador com aquecimento e sensor de temperatura (<i>temperature probe</i>)	1
Suporte universal	1
Garras	2
Balão de fundo redondo, 100 cm ³	1
Proveta, 25 cm ³	1
Proveta, 50 cm ³	1
Condensador de ar (<i>air condenser</i>)	1
Cuba de vidro, 250 cm ³ (<i>crystallizing dish</i>)	1
Erlenmeyer, 125 cm ³	2
Kitassato, 250 cm ³	1
Funil de Buchner, 25 cm ³	1
Vidro de relógio	1
Pipeta de Pasteur (conta gotas)	5
Bulbos de borracha para conta gotas	2
Borracha de sucção para funil	1
Suporte de borracha para o balão	1
Barra magnética	1
Papel de filtro	3 (acondicionado em um saco plástico)
Espátula	1
Bastão de vidro	1
Pinça	1
Clipe de plástico (<i>Plastic joint clips</i>)	1
Pisseta (com EtOH)	1 (pode ser recarregado)
Luvas	2 (se necessário, pode-se trocar o tamanho)
Toalhas	2
Clipe metálico (<i>paper clip</i>)	1
Recipiente denominado “Waste Task 2”, 500 cm ³	1
Frasco rotulado “Student code” para acondicionamento do produto	1
Óculos de proteção	1

Prática 2	a			b	Total
	a1	a2	a3	b1	
Pontuação máxima	2	2	2	18	24
Pontuação obtida					

14% da Nota Total da IChO

Prática 2: Construindo um esqueleto carbônico

A estrutura de moléculas orgânicas é essencialmente baseada na cadeia carbônica. A formação de ligações carbono-carbono desempenha um papel crucial na construção de estruturas complexas a partir de reagentes de partida mais simples. Nesse sentido, transformações sintéticas que conduzem à formação de ligações carbono-carbono têm sido historicamente alvo de bastante interesse. Neste experimento, você irá produzir uma estrutura mais elaborada a partir dos reagentes comerciais *p*-clorobenzaldeído e pentan-3-ona.

Notas importantes:

- Etanol pode ser recarregado sem qualquer penalidade.
- Todos os procedimentos de pesagem requerem a verificação por parte do supervisor de laboratório. Ele precisará assinar a folha de resposta do estudante a fim de proceder à correção. Não serão pontuados valores que não tiverem sido verificados pelo supervisor.
- Um total de 18 pontos desta questão é referente à qualidade (pureza) e quantidade do material produzido. **Se o produto não for submetido ao avaliador, o estudante não receberá qualquer pontuação referente a esta parte do exame.**
- Técnicas de RMN-¹H e de determinação de ponto de fusão serão utilizadas pelo avaliador para verificar a qualidade (pureza) do seu produto.

Parte a

1. Pegue o frasco contendo pentan-3-ona (**A**) (Código Axxx, por exemplo: A305) e retire o lacre (parafilme) de vedação. Pese o frasco com a tampa. Assinale o peso na folha de resposta da questão a1.
2. Prepare um banho de água (banho maria), preenchendo com água a cuba de vidro de 250 cm³, e aqueça o sistema até 55±2 °C. Coloque o clipe metálico no banho maria e deixe-o agitando de modo que o calor possa ser distribuído igualmente no sistema.
3. Certifique-se de que uma barra magnética tenha sido colocada no balão de fundo redondo de 100 cm³. Transfira para o balão a pentan-3-ona (rotulada como **A**) pesada

previamente e o *p*-clorobenzaldeído (rotulado como **B**). Adicione 50 cm³ de etanol à mistura e agite até dissolução de todo o material.

4. Meça 15 cm³ da solução de NaOH (rotulada como **2N NaOH**) 2 mol dm⁻³ usando uma proveta e adicione à mistura reacional. Tome cuidado para não molhar a junção esmerilhada do balão com a solução de NaOH.
5. Monte o sistema reacional de acordo com a **Figura 1**. O balão deve ser colocado no banho maria, que deve estar na temperatura de 55±2°C. Encaixe o condensador ao balão utilizando um clipe de plástico (*plastic joint clip*). Mantenha a mistura reacional sob aquecimento e agitação durante 30 minutos, dentro do banho maria.

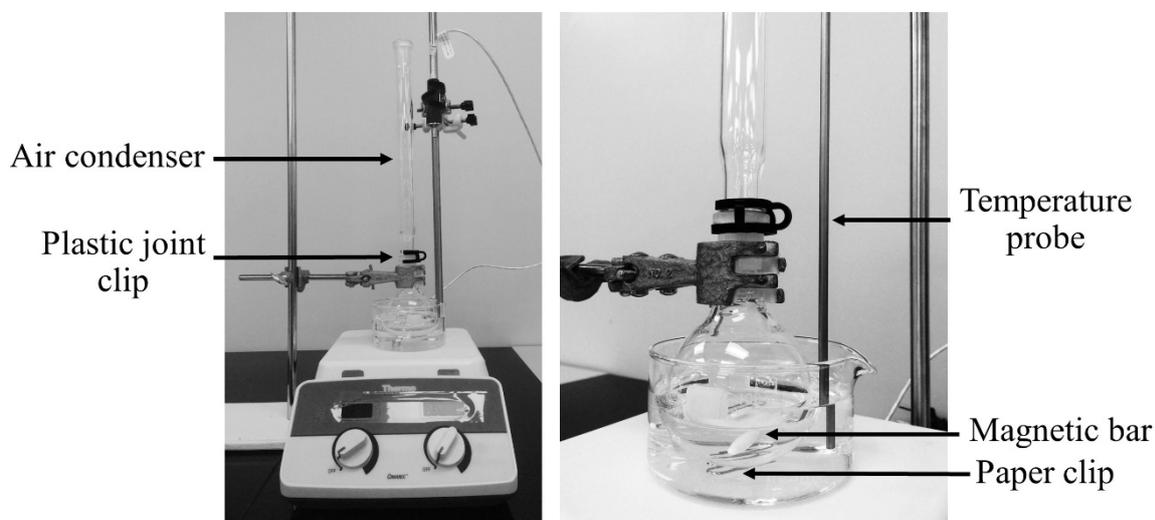


Figura 1: Montagem do sistema reacional em banho maria.

6. Remova o balão do banho maria e o coloque sob o suporte de borracha em formato de anel. (**Tome cuidado! O balão deve estar quente!**)
7. (**Importante**) Retire o sensor de temperatura do aquecedor/agitador a fim de evitar o aquecimento demasiado da chapa metálica durante as etapas de recristalização. Após desencaixar o sensor, informe o supervisor e o entregue a ele.
8. Prepare o banho de gelo, substituindo a água quente contida na cuba de vidro, de 250 cm³, por gelo e uma pequena quantidade de água. Coloque o balão no banho de gelo a fim de resfriar o sistema reacional. Nesse momento, deverá ser observada a formação de um precipitado. (**Sugestão:** se você não observar a formação de qualquer precipitado em 5 minutos, atrite as paredes do balão com um bastão de vidro. Isso deve induzir a precipitação.)
9. Mantenha a mistura reacional resfriando por aproximadamente 20 minutos a fim de permitir a precipitação completa do seu material.

10. Monte o sistema de filtração a vácuo de acordo com a **Figura 2**. Conecte o kitassato à bomba de vácuo (aspirador de água). Conecte o funil de Buchner, juntamente com a borracha de vedação, no kitassato. Coloque um papel de filtro no centro do funil. Filtre o precipitado através de sucção (vácuo) e lave-o com uma pequena quantidade de etanol gelado. Deixe ainda o sistema de vácuo ligado durante 2-3 minutos para a secagem do produto.



Figura 2: Montagem do sistema de filtração à vácuo.

11. Desconecte o vácuo (antes de desligar a bomba de vácuo). Leve o seu equipamento e material de volta para o seu local de trabalho e deixe a área comum limpa. Colete o precipitado (produto impuro) obtido do papel de filtro e transfira-o para um frasco Erlenmeyer. **Tome cuidado para não raspar demais o papel de filtro, pois você pode obter pequenos pedaços de papel como contaminante.** Você deve ainda lavar com etanol o funil de Buchner, pois ele será utilizado novamente mais tarde.
12. Coloque o etanol em um Erlenmeyer separado e aqueça-o suavemente utilizando o aquecedor, na marca de 100 a 120 °C. **Por gentileza, antes de aquecer, certifique-se que o sensor de temperatura foi retirado da chapa aquecedora (aquecedor).**
13. Recristalize o produto utilizando etanol. Se preferir, você pode seguir o procedimento abaixo:

Adicione uma pequena quantidade de etanol quente ao frasco contendo o produto impuro enquanto agita o sistema. Continue a adição de pequenas quantidades de etanol quente (agitando após cada adição) até que o sólido esteja completamente dissolvido. Durante o processo de dissolução, você deve deixar sempre o frasco quente, mantendo-o sob o aquecedor. **Tome cuidado, pois o frasco estará quente.** Você pode utilizar papel toalha ou uma toalha para segurar o frasco enquanto o agita. Quando a dissolução estiver completa, coloque o frasco contendo o material dissolvido na bancada e deixe-o em repouso até esfriar a temperatura ambiente. Um produto cristalino deverá ser

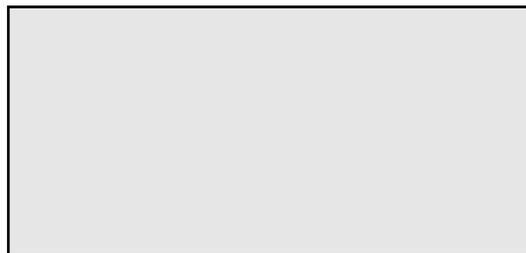
observado. Caso contrário, você pode fazer atrito nas paredes do frasco, utilizando um bastão de vidro, para induzir a cristalização. Por fim, coloque o frasco no banho de gelo para completar a cristalização.

14. Filtre à vácuo o produto cristalizado (veja na etapa 10 o protocolo de filtração à vácuo) e lave o produto com pequena quantidade de etanol gelado. Deixe o precipitado sob vácuo por 2-3 minutos. Desconecte o vácuo. Deixe o produto purificado secar ao ar, na bancada, por pelo menos 15 minutos.
15. Pese o recipiente (sem tampa) rotulado com seu código de estudante. Anote o valor na folha de resposta da questão a1.
16. Transfira o produto recristalizado para o recipiente pré-pesado. Determine e anote a massa do produto purificado na folha de resposta da questão a1
17. Complete a informação no rótulo do recipiente do produto. Coloque na bancada o frasco contendo o produto. O supervisor pegará seu recipiente e assinará na folha de resposta da questão b, após o comando “STOP”. O estudante também deverá assinar a folha de resposta da questão b para obter pontuação. Uma vez que ambos, estudante e supervisor, tenham assinado, coloque o recipiente no saco plástico com zíper e entregue para ser avaliado para pontuação.

Os seguintes itens devem ser deixados na bancada:

- O caderno exame/respostas (este caderno) colocado em um envelope de exame
- O frasco rotulado com o “código do estudante” com as informações completas.

O Supervisor colocará um rótulo aqui, quando os compostos forem aleatoriamente distribuídos:



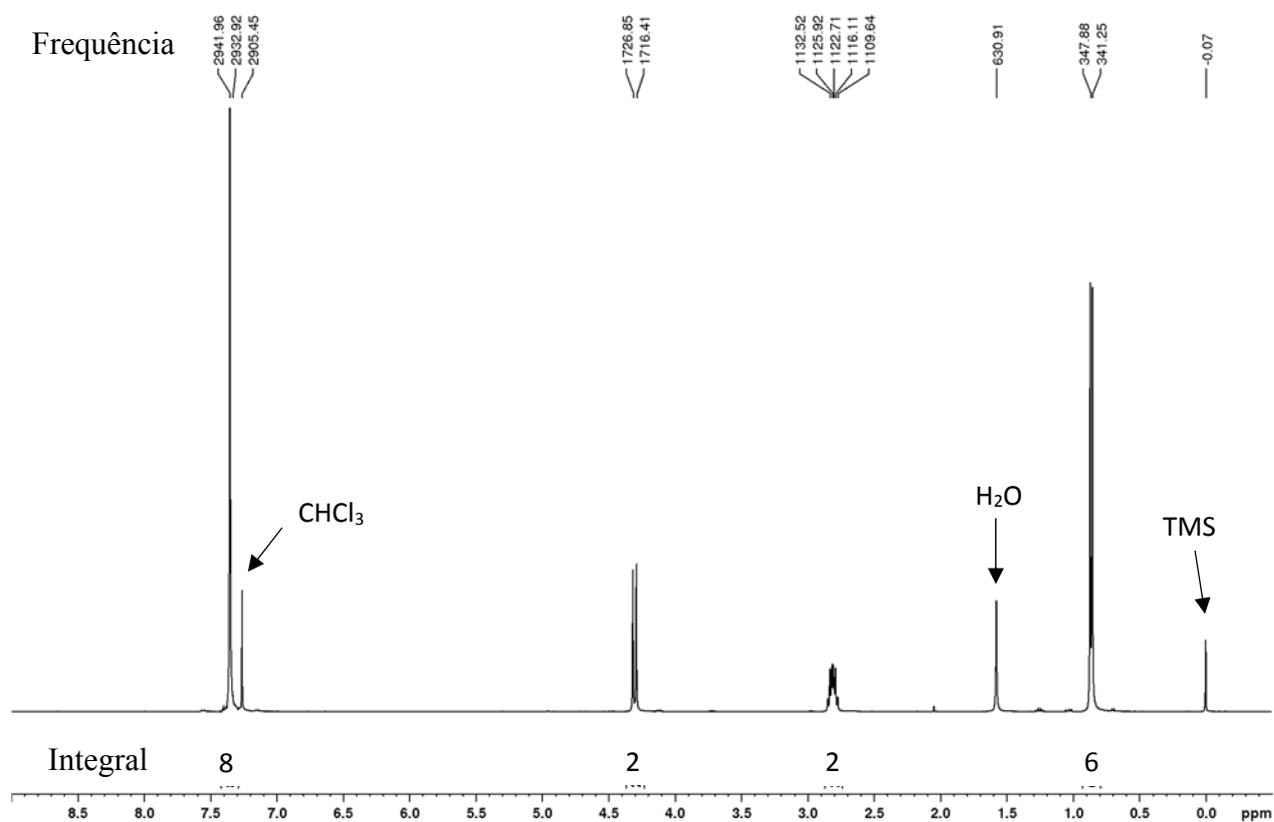
Axxx (Por exemplo: A567) =	Código do recipiente contendo pentan-3-ona
Tarado (com tampa):	Massa do (recipiente + rótulo + tampa) antes da adição da pentan-3-ona
Bxxx (Por exemplo: B567) =	Código do recipiente contendo <i>p</i> -clorobenzaldeído
Peso líquido:	Massa do <i>p</i> -clorobenzaldeído

a1) Use a informação fornecida no rótulo acima, junto com seus dados experimentais para fazer seus cálculos. Escreva todos os resultados na tabela abaixo.

<p>Massa de pentan-3-ona mais o recipiente fornecido (pese com a tampa) = _____</p> <p>*A assinatura do supervisor é requerida para a pontuação <input style="width: 100px; height: 20px;" type="text"/></p> <p>Massa de pentan-3-ona = _____</p> <p>Massa de <i>p</i>-clorobenzaldeído (copiar do rótulo): _____</p> <p>Massa do recipiente (vazio e sem tampa) para o produto: _____</p> <p>*A assinatura do supervisor é requerida para a pontuação <input style="width: 100px; height: 20px;" type="text"/></p> <p>Massa do recipiente (sem tampa) com o produto recristalizado: _____</p> <p>*A assinatura do supervisor é requerida para a pontuação <input style="width: 100px; height: 20px;" type="text"/></p> <p>Massa do produto recristalizado: _____</p>

a2) Escreva as estruturas de 4 compostos aromáticos plausíveis, que podem ser obtidos nesta reação, excluindo estereoisômeros.

a3) Dado abaixo o espectro de RMN ^1H (em CDCl_3 , 400 MHz) do produto, escreva a estrutura do mesmo.



Integrais são para todos os hidrogênios presentes na molécula.



Parte b

b1) O produto que você entregar ao supervisor será caracterizado e pontuado de acordo com a porcentagem de rendimento e sua pureza. Forneça a informação do produto que você entregou.

Estado: Sólido Líquido

Assinatura do Supervisor: _____ (Assinado na entrega do produto)

Assinatura do Estudante: _____ (Assinado na entrega do produto)

Códigos de riscos e segurança

H225	Líquido e vapor altamente inflamável
H272	Pode intensificar fogo; oxidante
H290	Pode ser corrosivo para metais
H300	Fatal se ingerido
H301	Tóxico se ingerido
H302	Prejudicial se ingerido
H314	Causa severa queimadura na pele e danos aos olhos
H315	Causa irritação da pele
H319	Causa séria irritação nos olhos
H330	Fatal se inalado
H335	Pode causar irritação respiratória
H336	Pode causar sonolência ou tontura
H371	Pode causar danos aos órgãos

RMN ^1H - Deslocamentos Químicos característicos

Tipo de Hidrogênio (R=Alquil, Ar=Aril)	Deslocamento Químico (ppm)	Tipo de Hidrogênio (R=Alquil, Ar=Aril)	Deslocamento Químico (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (por definição)		
RCH_3	0,9	$\text{RCH}=\text{O}$	9,5-10,1
RCH_2R	1,2-1,4	RCOOH'	10-13
R_3CH	1,4-1,7	RCOCH_3	2,1-2,3
RCH_2I	3,2-3,3	RCOCH_2R	2,2-2,6
RCH_2Br	3,4-3,5	RCOOCH_3	3,7-3,9
RCH_2Cl	3,6-3,8	RCOOCH_2R	4,1-4,7
RCH_2F	4,4-4,5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1,6-2,6
RCH_2NH_2	2,3-2,9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6-5,0
RCH_2OH	3,4-4,0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5,0-5,7
RCH_2OR	3,3-4,0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2,0-3,0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1,5-1,6	ArCH_3	2,2-2,5
R_2NH	0,5-5,0	ArCH_2R	2,3-2,8
ROH	0,5-6,0	ArH	6,5-8,5

