



Washington, D.C. • USA



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 duvida 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.

Reagentes e Equipamento (Experimento 1)

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

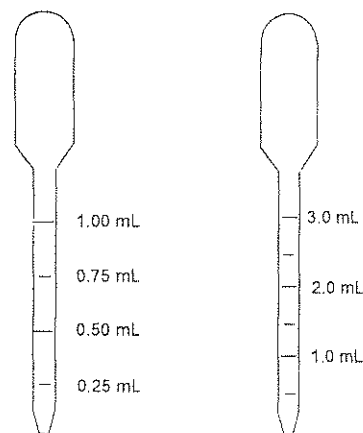
	Código de Risco ⁺	Código de Segurança ⁺
~2 M HCl , * solução aquosa, frasco com 50 mL	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI₃ , * solução aquosa, frasco com 10 mL, etiquetado " I₂ ".		
Acetona, (CH₃)₂CO , M = 58,08 g mol ⁻¹ , densidade = 0,791 g mL ⁻¹ , frasco com 10,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetona-d₆ , (CD) ₂ CO, M = 64,12 g mol ⁻¹ , densidade = 0,872 g mL ⁻¹ , ampola de 3,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Ver página 3 o significado das frases de Risco e Segurança.

* A concentração exata é 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)



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.

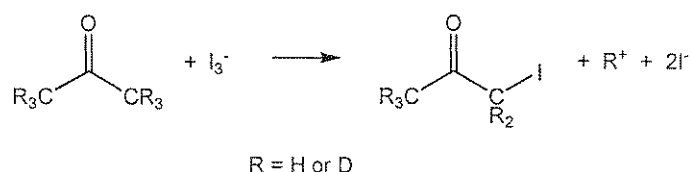
Experimento 1**18% do total**

a	b	c	d	e	f	g	Experimento	18%
							1	
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 (^1H) foram substituídos por deutério (^2H , 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.

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 “I₂”) 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⁺]: Entre 0,2 e 1,0 M

[I₃⁻]: 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: BRA

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. Consequentemente, 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:

- Esvazie a garrafa de água e coloque-a juntamente com todo o material não utilizado na caixa etiquetada “Kit #1”;
- Coloque as pipetas e os frascos reacionais usados nos recipientes apropriados que se encontram nas capelas;
- 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: BRA

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 H_2O , mL	Volume da solução I_3^- , mL	Volume $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mL	Tempo de desaparecimento do 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 H_2O , mL	Volume da solução I_3^- , mL	Volume $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, mL	Tempo de desaparecimento do 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: BRA

(CH₃)₂CO:

Exp #	Concentração Inicial [H ⁺], M	Concentração Inicial [I ₃ ⁻], M	Concentração Inicial [(CH ₃) ₂ CO], M	Velocidade de desaparecimento do I ³⁻ , M s ⁻¹	Experiência utilizada nos cálculos de k _H ? 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"/>

(CD₃)₂CO:

Exp #	Concentração Inicial [H ⁺], M	Concentração Inicial [I ₃ ⁻], M	Concentração Inicial [(CD ₃) ₂ CO], M	Velocidade de desaparecimento do I ³⁻ , M s ⁻¹	Experiência utilizada nos cálculos de k _D ? 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 =
-----	-----	-----

e. Calcule a constante de velocidade k_H da reação da acetona, (CH₃)₂CO, e indique as suas unidades.

Nome:

Código: BRA

$$k_H =$$

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).

$$k_D =$$


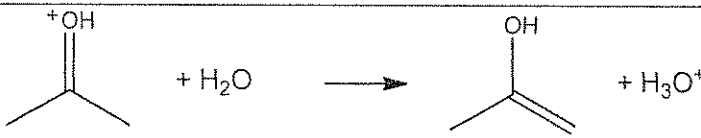
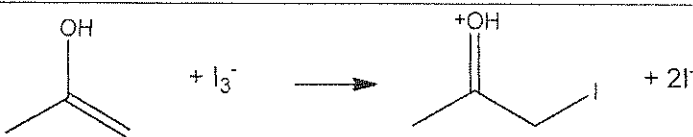

$$k_H/k_D =$$

Nome:

Código: BRA

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.

Nome:

Código: BRA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1.00794 H 0.28	2 4 9.01218 Be	3 6.941 Li	4 12 24.3050 Mg	5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50	11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg	13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 97.905 Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I	54 131.29 Xe
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf	73 180.948 Ta	74 183.84 W	75 186.207 Re	76 190.23 Os	77 192.217 Ir	78 195.08 Pt	79 196.967 Au	80 200.59 Hg	81 204.383 Tl	82 207.2 Pb	83 208.980 Bi	84 208.98 Po	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn
87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo
57 138.906 La	58 140.115 Ce	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 (144.91) Pm	62 150.36 Sm	63 151.965 Eu	64 157.25 Gd	65 158.925 Tb	66 162.50 Dy	67 164.930 Ho	68 167.26 Er	69 168.934 Tm	70 173.04 Yb	71 174.04 Lu	72 175.10 Hf	73 178.49 Ta	74 180.948 W
89 (227.03) Ac	90 232.038 Th	91 231.036 Pa	92 238.029 U	93 (237.05) Np	94 (244.06) Pu	95 (243.06) Am	96 (247.07) Cm	97 (247.07) Bk	98 (251.08) Cf	99 (252.08) Es	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr	104 238.029 U	105 238.029 Np	106 238.029 Pu

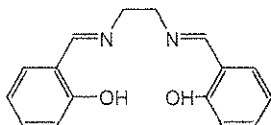
Reagentes e Equipamentos (Experimento 2)

Reagentes e materiais (o rótulo real é o que está em negrito)

	Códigos de Risco ⁺	Códigos de Segurança ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1.0 g ^b em um frasquinho (vial)	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, ~1.9 g ^b em um frasquinho	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Lithium chloride solution , LiCl, solução 1M em etanol, 12 mL em um frasco	R11 R36/38	S9 S16 S26
Ethanol , 70 mL em um frasco	R11	S7 S16
Acetona, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL em um frasco	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl _x , ^c ~32 mL de uma solução ~3.5 mg/mL ^b em um frasco		
KI ₃ , solução aquosa ~0.010 M, ^b 50 mL em um frasco, rotulado "I ₂ ".		
Ascorbic Acid , solução aquosa ~0.030 M, ^b 20 mL em um frasco		
1% Starch , solução aquosa, 2 mL em um frasco		
TLC plate – uma placa de 5 cm × 10 cm de sílica gel em um saco plástico com zipper		

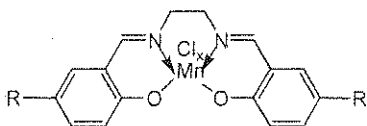
⁺ Ver página 14 para definição dos códigos de Risco e Segurança.

^a (salen)H₂:



^b O valor exato está indicado no rótulo.

^c (salen*)MnCl_x (os grupos R são iguais e podem ser ou H, ou COOH ou SO₃H):



Nome:

Código: BRA

Equipamentos

Uso Comum: Balança

- Dois suportes com garras localizados na capela, marcados com seu código
- Um placa de aquecimento com agitação
- Uma régua de 300 mm
- Um lápis

Kit #2:

- Dois Erlenmeyers de 250 mL (um para síntese e outro cristalização)
- Uma proveta, 50 mL
- Uma barra magnética de 20 mm
- Um funil de Hirsch
- Papel filtro circular para o funil de Hirsch e para a cuba de TLC
- Um Kitasato de 125 mL para filtração á vácuo
- Um adaptador de borracha para o kitasato
- Um recipiente de plástico para banho de gelo, de 0,5 L
- Um anel de vidro
- Duas pipetas de plástico de 1 mL (veja desenho à direita)
- Uma espátula de plástico
- Um frasquinho vazio de 4 mL rotulado "Product" para o produto da reação



Kit #3:

- Três frasquinhos pequenos vazios (para as soluções de TLC)
- Dez tubos capilares (100 mm) para aplicação na placa de TLC
- Um vidro de relógio (para a cuba de TLC)
- Um bquer de 250 mL para usar como cuba de TLC

Kit #4:

- Uma bureta 25 mL montada para ser usada
- Um pequeno funil de plástico
- Quarto Erlenmeyers de 125 mL
- Um pêra para pipeta
- Uma pipeta volumétrica de 10 mL
- Uma pipeta volumétrica de 5 mL

Códigos de Risco e de Segurança (Experimento 2)

R11 Altamente inflamável

R36/37/38 Irritante para os olhos, sistema respiratório e pele

R62 Possível risco de comprometer a fertilidade

R63 Possível risco de dano ao feto

R66 Exposição repetida pode causar ressecamento ou rachadura da pele

R67 Vapores podem causar náuseas e tonturas

S7 Manter em frasco bem fechado

S9 Manter frasco em local bem ventilado

S16 Manter distante de fontes de ignição.

S26 Em caso de contato com os olhos, lavar imediatamente com água corrente e procurar assistência médica.

S28 Após contato com a pele, lavar com água em abundância..

S37 Usar luvas apropriadas.

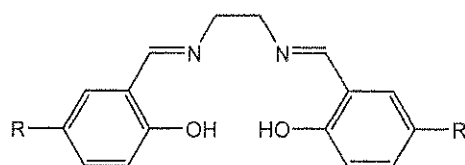
S37/39 Usar luvas apropriadas e proteção para os olhos e a face..

S45 Em caso de acidente ou mal-estar, procurar imediatamente assistência médica.

Experimento 2**22% do Total****Síntese de um complexo de Manganês Salen e Determinação da Fórmula do Produto**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Experimento 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Os complexos de metais de transição do bloco 3d derivados do ligante bis(salicilideno)etilenodiamina (salen) têm mostrado ser eficientes catalisadores de várias reações redox em síntese orgânica.



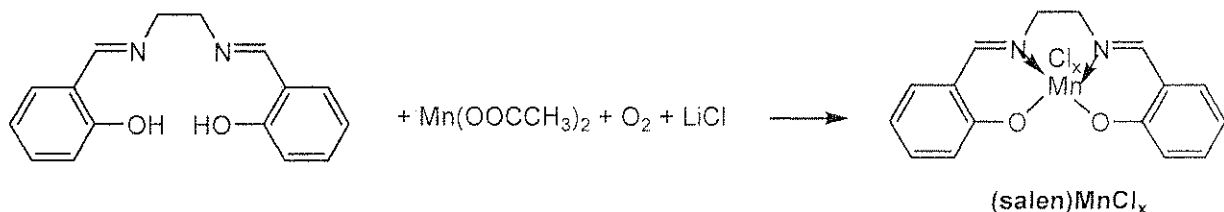
(salen) H_2 , R = H

(salen*) H_2 , R = H, COOH, or SO₃H

A habilidade do ligante salen em estabilizar altos estados de oxidação de elementos do bloco 3d é importante em química. Em particular, compostos de manganês com estados de oxidação de +2 a +5 podem ser gerados, dependendo das condições de reação quando o complexo manganês e salen é preparado. Neste experimento você irá preparar um complexo de manganês e salen fazendo a reação de (salen) H_2 com acetato de Mn(II) em etanol, ao ar, na presença de cloreto de lítio. Sob estas condições, você obterá um complexo de fórmula (salen)MnCl_x, onde x = 0, 1, 2, ou 3.

Você necessitará: i) determinar a massa do produto, ii) caracterizar a pureza do material preparado, usando cromatografia em camada delgada (TLC), e iii) determinar o estado de oxidação do metal no complexo usando titulação redox iodométrica. Para a titulação redox, você receberá uma solução de um análogo de seu composto, previamente preparado, (salen*)MnCl_x, onde o manganês tem o mesmo estados de oxidação que em seu produto o substituinte R do anel benzênico é ou H, ou COOH, ou SO₃H.

Por favor, leia a descrição total desse experimento e planeje o seu trabalho antes de começar. Alguns procedimentos têm que ser realizados em paralelo para que você possa completar o experimento no tempo certo.

Procedimento:**A. Síntese do (salen)MnCl_x**

- 1) Coloque 2-3 cristais do (salen)H₂, de lado, em um do frasquinho, para ser usado mais tarde, no experimento de TLC.
- 2) Transfira a amostra de ~1.0-g de (salen)H₂ pré-pesada para um Erlenmeyer de 250 mL contendo uma barrinha magnética. Junte o reagente com 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloque o frasco na placa de aquecimento com agitação. Aqueça com agitação constante até a dissolução do sólido (normalmente, a dissolução se completa quando o etanol entra em ebulição). Então, diminua a temperatura para manter a mistura em uma temperatura próxima, porém, abaixo do seu ponto de ebulição. Não ferva a mistura, para que o gargalo do Erlenmeyer não fique quente. Se o recipiente estiver quente demais para segurar com as mãos, use uma toalha de papel dobrado.
- 4) Retire o frasco da placa de aquecimento e adicione ao seu conteúdo a amostra de ~1.9-g de Mn(OAc)₂·4H₂O, pré-pesada. Uma coloração marron-escuro aparecerá. Retorne, imediatamente, o frasco para a placa de aquecimento; continue aquecendo e agitando por 15 min. Não ferva a mistura, para que o gargalo do Erlenmeyer não fique quente.
- 5) Retire o balão da placa de aquecimento e adicione ao seu conteúdo a solução fornecida de LiCl 1M em etanol (12 mL, excesso). Retorne o balão para a placa de aquecimento; continue o aquecimento e a agitação durante 10 min. Não ferva a mistura para que o gargalo Erlenmeyer não fique quente.
- 6) Após este tempo retire o balão da placa de aquecimento, e coloque-o num banho de gelo para a cristalização durante 30 min. A cada 5 min “risque” suavemente as paredes internas abaixo do nível de líquido, com o bastão de vidro a fim de acelerar a cristalização de (salen)MnCl_x. Os primeiros cristais podem aparecer imediatamente após o resfriamento ou após um período de apenas 10-15 minutos.
- 7) Use a linha de vácuo localizada dentro da capela (a válvula correspondente é identificada como “vácuo”) e filtre, à vácuo, o sólido cristalino formado usando o funil de Hirsch pequeno e o kitasato. Use uma pipeta de transferência para lavar o sólido com algumas gotas de acetona sem desligar o kitasato da linha de vácuo, e deixe-o no filtro (com sucção) durante 10-15 min para secar ao ar.
- 8) Transfira o produto sólido para o frasco pré-pesado, rotulado como “Produto” e em seguida, determine e registre sua massa, m_p , no espaço apropriado a seguir. Escreva também as massas dos seguintes reagentes utilizados na síntese: (salen)H₂, m_s , e Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Coloque o frasco rotulado com o produto dentro de um saco plástico com zíper

Nome:

Código: BRA

Massa do frasquinho do produto, vazio: _____ g

Massa do frasquinho contendo o produto seco: _____ g

Massa do produto, m_p : _____ g

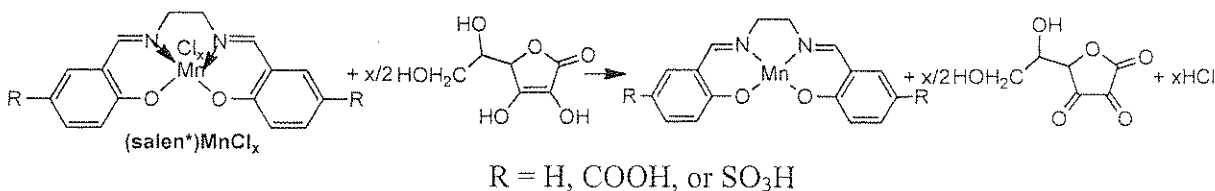
Massa de (salen) H_2 contido no frasquinho (copie do rótulo), m_S : _____ g

Massa de $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ contido no frasquinho (copie do rótulo), m_{Mn} : _____ g

Nome:

Código: BRA

B. Análise volumétrica da amostra do (salen*) MnCl_x fornecido



Uso da pêra

- 1) Coloque a pêra na pipeta
- 2) Aperte firmemente a pêra de borracha
- 3) Aperte o botão indicado (seta para cima) para sugar para dentro da pipeta.
- 4) Aperte o botão indicado (seta para baixo) para escoar alguma solução da pipeta.

Nota: As pipetas e buretas estão prontas para uso e não necessitam ser condicionadas.

- 1) Pipetar 10,00 mL da solução (salen*) MnCl_x fornecida em um Erlenmeyer de 125 mL utilizando a pipeta volumétrica.
- 2) Adicionar 5,00 mL de solução de ácido ascórbico a esta solução e misturar bem. Deixar a solução em repouso durante 3-4 minutos.
- 3) Para evitar a oxidação do ácido ascórbico com O_2 , não demore, titule a solução imediatamente com a solução de KI_3 usando 5 gotas de uma solução de amido 1% como indicador. As cores azul ou azul-esverdeado devem se manter durante, pelo menos, 30 seg.
- 4) Se o tempo permitir, repetir a titulação 1 ou 2 vezes para melhorar a precisão da sua determinação.
- 5) Coloque os resultados da sua(s) titulação(ões) na tabela

#	Volume inicial lido na bureta com solução de KI_3 , mL	Volume final lido na bureta com solução de KI_3 , mL	Volume consumido da solução de KI_3 , mL
1			
2			
3			

Nome:

Código: BRA

i. Indique o volume (selecionado ou média), em mL, da solução de KI_3 consumida que você irá usar para os cálculos da massa molar de $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

Volume da solução de KI_3 usada nos cálculos: _____ mL

Concentração do $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (lido no rótulo do frasco): _____ mg/mL

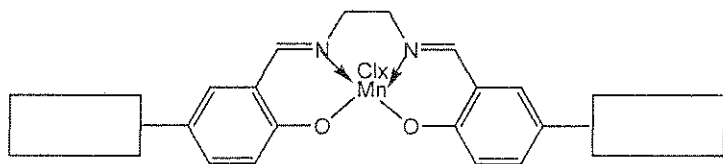
Concentração do ácido ascórbico (lido no rótulo do frasco): _____ M

Nome:

Código: BRA

ii. A partir de dados de sua titulação e, de acordo com a tabela abaixo, deduzir o valor de x , estado de oxidação do manganês e a identidade do substituinte no ligante salen ($R = H, COOH, SO_3H$).

Aponte-os no modelo abaixo:



$x =$ _____

Estado de oxidação do manganês: _____

R	x	(Massa teórica molar)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

C. Caracterização de TLC do (salen)MnCl_x

- 1) Dissolva alguns cristais do (salen)MnCl_x que você preparou com algumas gotas de etanol absoluto, use um pequeno frasco e uma pipeta de plástico para transferir o etanol.
- 2) Dissolva alguns cristais de (salen)H₂ em gotas de etanol absoluto, use outro frasco pequeno.
- 3) Se necessário, use tesouras (pedir ao assistente de laboratório) para cortar a placa de TLC em uma altura adequada para a cuba de TLC.
- 4) Dobre ou corte um círculo grande de papel filtro e coloque-o no béquer de modo que fique quase na altura do béquer cheio. Isto é necessário para saturar a cuba (béquer) com vapor de etanol. Adicionar etanol no béquer até molhar o papel filtro, e cobrir o fundo com uma camada de 3-4 mm de espessura de solvente. Feche o béquer com o vidro de relógio.
- 5) Marque a aplicação.
- 6) Com ambas as soluções, use os tubos capilares para aplicar as manchas na placa de TLC.
- 7) Durante 10-15 min, elua uma placa TLC no béquer coberto com um vidro de relógio.
- 8) Marque com um lápis a frente do solvente, bem como os pontos coloridos na placa de TLC.
- 9) Seque a placa de TLC ao ar e coloque de volta em um saco com zipper.
- 10) Calcular o R_f para ambos (salen)H₂ e (salen)MnCl_x.

Nome:

Código:

i. Desenhe a placa de TLC em sua folha de respostas

ii. Determine e anote os valores de R_f para $(\text{salen})\text{H}_2$ e $(\text{salen})\text{MnCl}_x$

$R_f, (\text{salen})\text{H}_2:$ _____

$R_f, (\text{salen})\text{MnCl}_x:$ _____

Quando você terminar o trabalho:

- Colocar resíduos líquidos em um recipiente marcado **Liquid Waste**.
- Colocar os frascos utilizados em um depósito chamado **Broken Glass Disposal**.
- Colocar a vidraria utilizada de volta para caixas apropriadas rotuladas como “Kit #2”, “Kit #3” and “Kit #4”.