



Washington, D.C. • USA
2012 International Chemistry Olympiad



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 infracção 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.

Reagentes e Equipamento (Experimento 1)

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

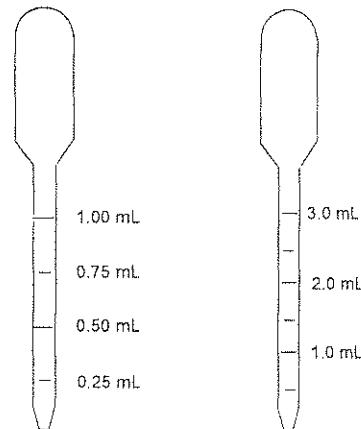
	Código de Risco ⁺	Código de Segurança ⁺
~2 M HCl , * solução aquosa, frasco com 50 mL	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI₃ , * solução aquosa, frasco com 10 mL, etiquetado “I ₂ ”.		
Acetona, (CH ₃) ₂ CO, M = 58,08 g mol ⁻¹ , densidade = 0,791 g mL ⁻¹ , frasco com 10,0 mL	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetona- <i>d</i> ₆ , (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)



Nome:

Código: BRA

Códigos 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.

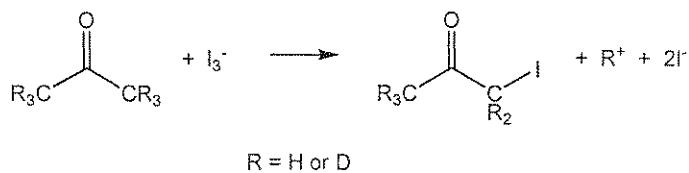
Experimento 1**18% do total**

a	b	c	d	e	f	g	Experimento 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 (^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 laboratorio):

°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 “I₃”) 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:

- 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: 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 ₂ O, 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 ₂ O, 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).

$$k_D =$$

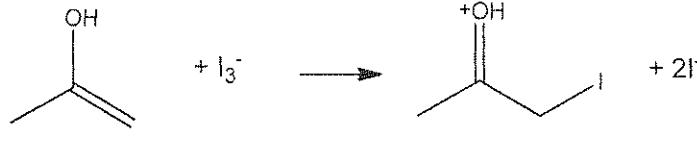
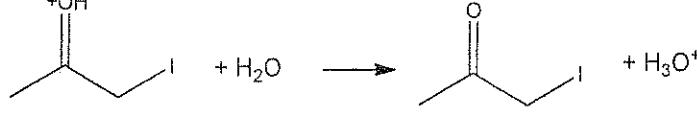
$$k_H/k_D =$$

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 iodoação 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 será 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	H	1.00794 0.28	2
3	Li	6.941 9.01218	
2	Be		

Atomic number → 1
H
 0.28
 ← Atomic weight
 ← Atomic symbol
 ← Covalent radius, Å

1	H	1.00794 0.28	2	Atomic number → 1 H 0.28 ← Atomic weight ← Atomic symbol ← Covalent radius, Å
3	Li	6.941 9.01218		
2	Be			
11	Mg	22.9898 24.3050	12	
3	Na	22.9893 40.078	20	21
4	Ca	44.9559 49.059	39	40
5	Rb	87.62 88.9059	38	39
6	Ba	137.327 178.49	56	57-71
7	Fr	(226.03) 2.25	88	89-103
19	Sc	47.867 50.9415	21	22
37	Ti	51.9961 54.9381	23	24
4	V	55.845 58.9332	25	26
4	Cr	58.6934 63.546	27	28
4	Mn	63.546 65.39	29	30
4	Fe	65.39 69.723	31	32
4	Co	69.723 72.61	33	34
4	Ni	72.61 74.9216	35	36
4	Cu	74.9216 78.96	36	
4	Zn	78.96 79.904		
4	Ga	79.904 83.80		
4	Ge	83.80 88.00		
4	As	88.00 91.14		
4	Sb	91.14 93.14		
4	In	93.14 102.760		
4	Sn	102.760 126.904		
4	Te	126.904 131.29		
4	I	131.29 133.210		
4	Pd	106.42 107.868		
4	Ag	107.868 114.818		
4	Cd	112.41 114.818		
4	Hg	114.818 127.60		
4	Tl	127.60 131.29		
4	Pb	131.29 132.210		
4	Bi	132.210 138.906		
4	Po	138.906 140.115		
4	At	140.115 142.038		
4	Rn	142.038 143.038		
4	Fr	143.038 144.038		
4	Sc	144.038 145.038		
4	Ti	145.038 146.038		
4	V	146.038 147.038		
4	Cr	147.038 148.038		
4	Mn	148.038 149.038		
4	Fe	149.038 150.038		
4	Co	150.038 151.038		
4	Ni	151.038 152.038		
4	Cu	152.038 153.038		
4	Zn	153.038 154.038		
4	Ga	154.038 155.038		
4	Ge	155.038 156.038		
4	As	156.038 157.038		
4	Sb	157.038 158.038		
4	In	158.038 159.038		
4	Sn	159.038 160.038		
4	Te	160.038 161.038		
4	I	161.038 162.038		
4	Pd	162.038 163.038		
4	Ag	163.038 164.038		
4	Cd	164.038 165.038		
4	Hg	165.038 166.038		
4	Tl	166.038 167.038		
4	Pb	167.038 168.038		
4	Bi	168.038 169.038		
4	Po	169.038 170.038		
4	At	170.038 171.038		
4	Rn	171.038 172.038		
4	Fr	172.038 173.038		
4	Sc	173.038 174.038		
4	Ti	174.038 175.038		
4	V	175.038 176.038		
4	Cr	176.038 177.038		
4	Mn	177.038 178.038		
4	Fe	178.038 179.038		
4	Co	179.038 180.038		
4	Ni	180.038 181.038		
4	Cu	181.038 182.038		
4	Zn	182.038 183.038		
4	Ga	183.038 184.038		
4	Ge	184.038 185.038		
4	As	185.038 186.038		
4	Sb	186.038 187.038		
4	In	187.038 188.038		
4	Sn	188.038 189.038		
4	Te	189.038 190.038		
4	I	190.038 191.038		
4	Pd	191.038 192.038		
4	Ag	192.038 193.038		
4	Cd	193.038 194.038		
4	Hg	194.038 195.038		
4	Tl	195.038 196.038		
4	Pb	196.038 197.038		
4	Bi	197.038 198.038		
4	Po	198.038 199.038		
4	At	199.038 200.038		
4	Rn	200.038 201.038		
4	Fr	201.038 202.038		
4	Sc	202.038 203.038		
4	Ti	203.038 204.038		
4	V	204.038 205.038		
4	Cr	205.038 206.038		
4	Mn	206.038 207.038		
4	Fe	207.038 208.038		
4	Co	208.038 209.038		
4	Ni	209.038 210.038		
4	Cu	210.038 211.038		
4	Zn	211.038 212.038		
4	Ga	212.038 213.038		
4	Ge	213.038 214.038		
4	As	214.038 215.038		
4	Sb	215.038 216.038		
4	In	216.038 217.038		
4	Sn	217.038 218.038		
4	Te	218.038 219.038		
4	I	219.038 220.038		
4	Pd	220.038 221.038		
4	Ag	221.038 222.038		
4	Cd	222.038 223.038		
4	Hg	223.038 224.038		
4	Tl	224.038 225.038		
4	Pb	225.038 226.038		
4	Bi	226.038 227.038		
4	Po	227.038 228.038		
4	At	228.038 229.038		
4	Rn	229.038 230.038		
4	Fr	230.038 231.038		
4	Sc	231.038 232.038		
4	Ti	232.038 233.038		
4	V	233.038 234.038		
4	Cr	234.038 235.038		
4	Mn	235.038 236.038		
4	Fe	236.038 237.038		
4	Co	237.038 238.038		
4	Ni	238.038 239.038		
4	Cu	239.038 240.038		
4	Zn	240.038 241.038		
4	Ga	241.038 242.038		
4	Ge	242.038 243.038		
4	As	243.038 244.038		
4	Sb	244.038 245.038		
4	In	245.038 246.038		
4	Sn	246.038 247.038		
4	Te	247.038 248.038		
4	I	248.038 249.038		
4	Pd	249.038 250.038		
4	Ag	250.038 251.038		
4	Cd	251.038 252.038		
4	Hg	252.038 253.038		
4	Tl	253.038 254.038		
4	Pb	254.038 255.038		
4	Bi	255.038 256.038		
4	Po	256.038 257.038		
4	At	257.038 258.038		
4	Rn	258.038 259.038		
4	Fr	259.038 260.038		
4	Sc	260.038 261.038		
4	Ti	261.038 262.038		
4	V	262.038 263.038		
4	Cr	263.038 264.038		
4	Mn	264.038 265.038		
4	Fe	265.038 266.038		
4	Co	266.038 267.038		
4	Ni	267.038 268.038		
4	Cu	268.038 269.038		
4	Zn	269.038 270.038		
4	Ga	270.038 271.038		
4	Ge	271.038 272.038		
4	As	272.038 273.038		
4	Sb	273.038 274.038		
4	In	274.038 275.038		
4	Sn	275.038 276.038		
4	Te	276.038 277.038		
4	I	277.038 278.038		
4	Pd	278.038 279.038		
4	Ag	279.038 280.038		
4	Cd	280.038 281.038		
4	Hg	281.038 282.038		
4	Tl	282.038 283.038		
4	Pb	283.038 284.038		
4	Bi	284.038 285.038		
4	Po	285.038 286.038		
4	At	286.038 287.038		
4	Rn	287.038 288.038		
4	Fr	288.038 289.038		
4	Sc	289.038 290.038		
4	Ti	290.038 291.038		
4	V	291.038 292.038		
4	Cr	292.038 293.038		
4	Mn	293.038 294.038		
4	Fe	294.038 295.038		
4	Co	295.038 296.038		
4	Ni	296.038 297.038		
4	Cu	297.038 298.038		
4	Zn	298.038 299.038		
4	Ga	299.038 300.038		
4	Ge	300.038 301.038		
4	As	301.038 302.038		
4	Sb	302.038 303.038		
4	In	303.038 304.038		
4	Sn	304.038 305.038		
4	Te	305.038 306.038		
4	I	306.038 307.038		
4	Pd	307.038 308.038		
4	Ag	308.038 309.038		
4	Cd	309.038 310.038		
4	Hg	310.038 311.038		
4	Tl	311.038 312.038		
4	Pb	312.038 313.038		
4	Bi	313.038 314.038		
4	Po	314.038 315.038		
4	At	315.038 316.038		
4	Rn	316.038 317.038		
4	Fr	317.038 318.038		
4	Sc	318.038 319.038		
4	Ti	319.038 320.038		
4	V	320.038 321.038		
4	Cr	321.038 322.038		

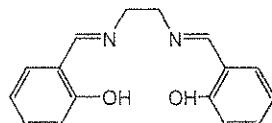
Reagentes e Equipamentos (Experimento 2)

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		

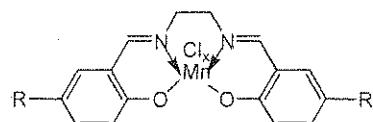
⁺ Ver página 14 para definição dos códigos de Risco e Segurança.

^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 à 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 béquer 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.

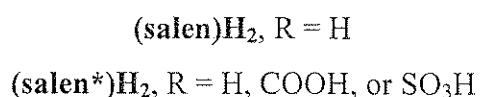
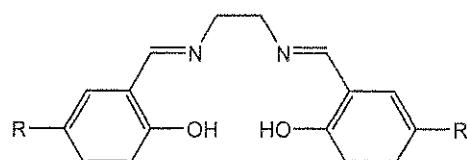
S37/39 Usar luvas apropriadas e proteção para os olhos e a face..

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	

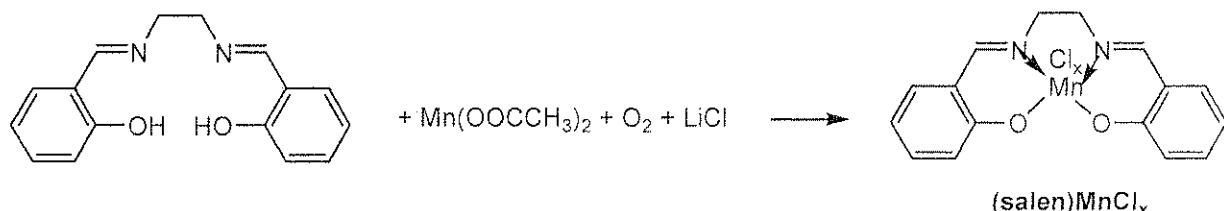
Os complexos de metais de transição do bloco 3d derivados do ligante bis(salicilideno)etilenodiamina (salen) têm mostrado ser eficientes catalisadores de várias reações redox em síntese orgânica.



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)H₂ 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 iodometria. 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) H_2 , 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) H_2 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 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, pré-pesada. Uma coloração marron-escura 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) H_2 , m_s , e $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, 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

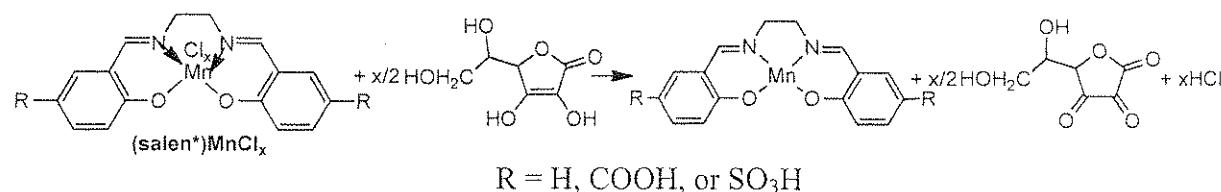
Massa do produto, m_p : _____ g

Massa de (salen)H₂ contido no frasquinho (copie do rótulo), m_S :
_____ g

Massa de Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O 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 condiconadas.

- 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 O₂, não demore, titule a solução imediatamente com a solução de KI₃ 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 (salen*) $MnCl_x$:

Volume da solução de KI_3 usada nos cálculos: _____ mL

Concentração do (salen*) $MnCl_x$ (lido no rótulo do frasco): _____ mg/mL

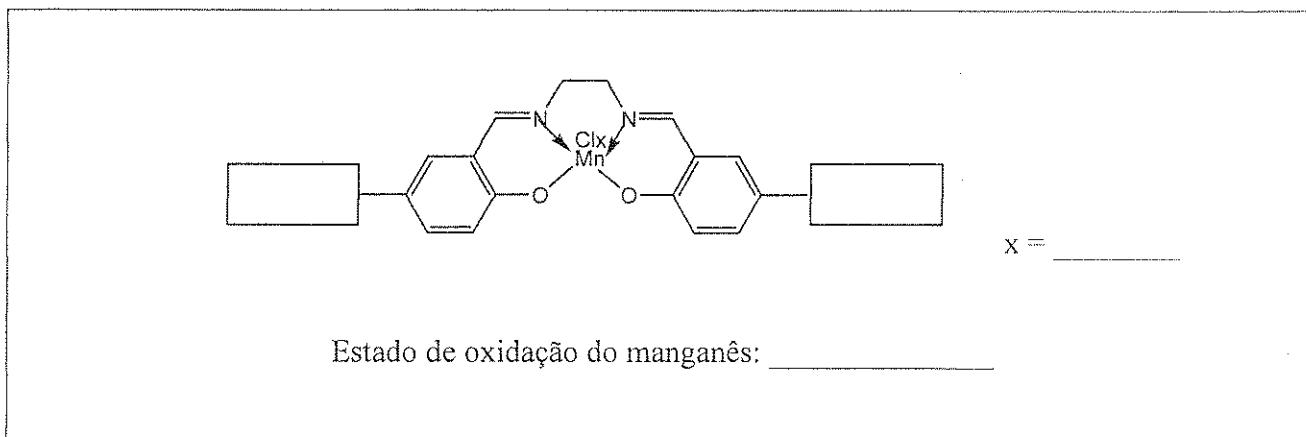
Concentração do ácido ascórbico (lido no rótulo do frasco): _____ M

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:



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

Nome:

Código: BRA

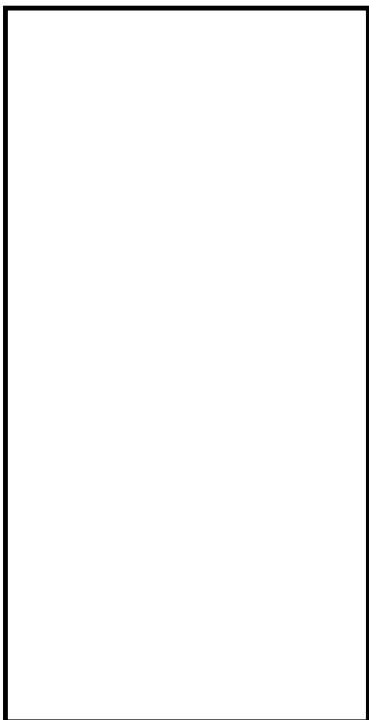
C. Caracterização de TLC do (salen)MnCl_x

- 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 bêquer de modo que fique quase na altura do bêquer cheio. Isto é necessário para saturar a cuba (bêquer) com vapor de etanol. Adicionar etanol no bêquer até molhar o papel filtro, e cobrir o fundo com uma camada de 3-4 mm de espessura de solvente. Feche o bêquer 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 bêquer 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 $(\text{salen})\text{H}_2$ 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”.