

41st International Chemistry Olympiad

Instruções para o Exame Prático

- O tempo permitido para o exame é de 5 horas. Haverá, no início da prova, um tempo adicional de 15 minutos para leitura. NÃO INICIE seu exame prático antes de ser dado o comando para iniciar (START).
- Quando o aviso de finalizar o trabalho for dado, ao final das 5 horas, pare imediatamente. Um atraso em atender esse aviso poderá levar à sua desclassificação no exame.
- Após o sinal de parar ter sido dado, aguarde em sua bancada. Um supervisor virá até você e checará se os seguintes itens estão presentes:
 - As instruções do 'Exame Prático'
 - Todas as folhas de resposta mais a folha do gráfico do Experimento 3 no envelope rotulado com o seu código de estudante. Não lacre o envelope.
 - A placa de TLC selecionada deve ser colocada no saco plástico (Ziploc) rotulado com o seu código de estudante.
 - A amostra do Experimento 1 rotulada com a sigla "RPA".
- Não saia do laboratório antes da autorização do supervisor.

Material por Estudante

Material Quantidade

Experimento 1:

Béquer (25 cm ³)	1
Espátula metálica grande	1
Espátula metálica pequena	1
Bastão de vidro com extremidade achatada	1
Trompa de vácuo	1
Kitasato (250 cm ³)	1
Anel de borracha para vedar funil de Buchner	1
Funil de Hirsch	1
Frasco para colocar o produto A bruto, rotulado com 'CPA'	1
Cuba para TLC com tampa e papel de filtro dentro	1
Placa para TLC (dentro do saco plástico (Ziploc) rotulado com o código do estudante)	3
Capilar para TLC	6
Erlenmeyer (100 cm ³)	3

Barra Magnética	1
Placa de agitação e aquecimento	1
Funil de vidro (75 mm)	1
Pinça metálica com mola	1
Funil de Buchner	1
Bandeja de poliestireno (para banho de gelo)	1
Frasco para produto A recristalizado, rotulado com código do estudante e 'RPA'	1
Saco plástico (Ziploc) contendo:	1
• Papel de pH com escala	1
• Papel de filtro para funil de Hirsch	2
• Papel de filtro para filtração a quente	2
• Papel de filtro para funil Buchner	2

Experimento 2:

Bureta (50 cm ³)	1
Proveta (25 cm ³)	1
Erlenmeyer (250 cm ³)	4
Funil de plástico (40 mm)	1

Experimento 3:

Frasco comprido de plástico	1
Medidor de condutividade	1
Pêra de borracha (50 cm ³)	1
Pipeta (50 cm ³)	1
Erlenmeyer (250 cm ³)	1
Bureta (50 cm ³)	1
Funil de plástico (40 mm)	1
Folha de papel milimetrado com eixos marcados	1

Para uso em mais de um experimento:

Lápis	1
Caneta (marcador permanente)	1
Envelope rotulado com o código do estudante	1
Pisseta com água destilada (500 cm ³)	1
Suporte para fixação da garra	4



Garra metálica	4
Suporte universal (apenas no laboratório de Zoologia)	3
Proveta (10 cm ³)	1
Lenço de papel para limpeza	
Pipeta plástica (3 cm ³)	8

Equipamento de uso comum:

Lâmpada de UV	
Balança (3 casas decimais)	
Frascos para resíduos de soluções de EDTA, cobre e prata	
Luvas roxas de nitrila em todos os tamanhos	

Reagentes por bancada Experimento 1:

3,4-dimetoxibenzaldeído: 0,50 g pré-pesado em frasco rotulado 'DMBA 0,5 g'.

1-indanona: 0,40 g pré-pesado em frasco.

NaOH: 0,10 g pré-pesado em frasco.

HCl (3,0 M aquoso): 10 cm³ em um frasco de 30 cm³.

Éter dietílico: Heptano (1:1): 25 cm³ num frasco de 30 cm³ rotulado 'Et₂O:Heptane (1:1)'. Éter dietílico; Éter dietílico; Heptano:

Etanoato de etila: 1 cm³ em frasco pequeno.

Amostra de 1-indanona dissolvida em etanoato de etila: 1,0 cm³ em pequeno frasco rotulado '1-indanone in ethyl ethanoate'.

Amostra de 3,4-dimetoxibenzaldeído dissolvido em etanoato de etila: 1,0 cm³ em frasco pequeno rotulado 'DMBA in ethyl ethanoate'.

Álcool etílico (mistura 9:1 com H₂O): 100 cm³ em frasco de 125 cm³ rotulado 'EtOH:H₂O (9:1)'

Experimento 2:

Complexo Inorgânico: três amostras de aproximadamente 0,1 g, rigorosamente pré-pesado em frascos rotulados 'Sample 1', 'Sample 2', 'Sample 3'.

Complexo Inorgânico: três amostras de aproximadamente 0,2 g, rigorosamente pré-pesado em frascos rotulados 'Sample 4', 'Sample 5' e 'Sample 6'.

Solução tampão de amônia pH 10: 10 cm³ em frasco transparente de 30 cm³ rotulado 'pH 10 ammonium buffer'.

Indicador murexida (solução em H₂O): 10 cm³ em frasco transparente de 30 cm³.

Sal dissódico de EDTA (0,0200 M, solução em H₂O): 150 cm³ em frasco transparente de 250 cm³.

Ácido etanóico: 10 cm³ em frasco transparente de 30 cm³.

Indicador 2,7-diclorofluoresceína (Solução em 7:3 EtOH:H₂O): 10 cm³ em frasco transparente de 30 cm³.

Dextrina (2% em H₂O): 25 cm³ em frasco de 30 cm³.

Nitrato de prata (0,1000 M solução em H₂O): 150 cm³ em frasco marron de 250 cm³.

Experimento 3:

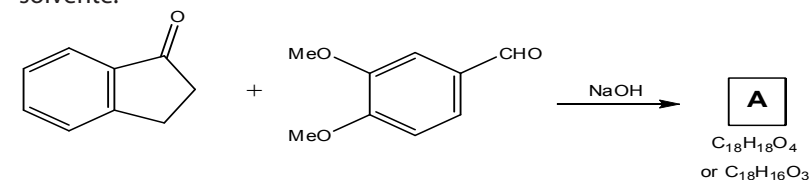
Dodecilsulfato de sódio (99%): aproximadamente 4,3 g, rigorosamente pré-pesados em frasco rotulado 'SDS'.

Solução de condutividade 'HI 70031': 20 cm³ em embalagem.

Problema 1 – Condensação Aldólica 'Amiga' do Ambiente

Tem sido dada especial atenção ao desenvolvimento de reações química sem a utilização de solventes com o objetivo de nos tornarmos mais amigos do ambiente.

Na experiência seguinte efetua-se uma condensação aldólica na ausência de solvente.



1. Adicione 3,4-dimetoxibenzaldeído (DMBA 0,50 g; 3,0 mmol) e 1-indanona (0,40 g; 3,0 mmol) num béquer de 25 cm³. Utilize a espátula metálica para raspar e misturar os dois sólidos até obter um óleo límpido.

2. Adicione NaOH (0,1 g; 2,5 mmol) à mistura reacional, e desmanche qualquer tipo de partícula sólida continuando a raspar e misturar até toda a mistura ficar um sólido.

3. Deixe a mistura repousar durante 20 minutos. Em seguida adicione 4 cm³ de HCl (solução aquosa 3 M) e raspe as paredes do béquer para soltar todo o produto formado. Utilize o bastão de vidro de ponta achatada para desmanchar as partículas sólidas presentes.

a) Meça e anote o pH da solução.



4. Filtre o produto obtido através do funil de Hirsch (funil cônico de porcelana) usando o sistema de vácuo. Lave o bquer com 2 cm³ de HCl (solução aquosa 3 M) e transfira para o funil de Hirsch para lavar o produto. Continue a sucção durante 10 minutos para facilitar a secagem do sólido.

b) Anote a massa do produto obtido (que pode ainda estar um pouco úmido), usando o frasco rotulado 'CPA' como recipiente.

5. Analise por TLC se a reação foi completa usando Et₂O:heptano (1:1) como eluente. São fornecidas soluções dos dois reagentes de partida em etanoato de etila. O produto da reação é solúvel em etanoato de etila. [NOTA: são fornecidas 3 placas de TLC. Você pode usar todas as placas, mas deve entregar dentro do saco de plástico (Ziploc) apenas uma. O desenho que você fizer na folha de resposta deve corresponder à placa entregue].

c) Use a lâmpada de UV para visualizar a placa. Marque com o lápis o contorno das manchas na placa para mostrar sua localização. Represente uma cópia fiel da sua placa na folha de respostas e coloque a placa no saco plástico (Ziploc) etiquetado com o seu código de estudante. Determine e anote os valores de RF mais importantes.

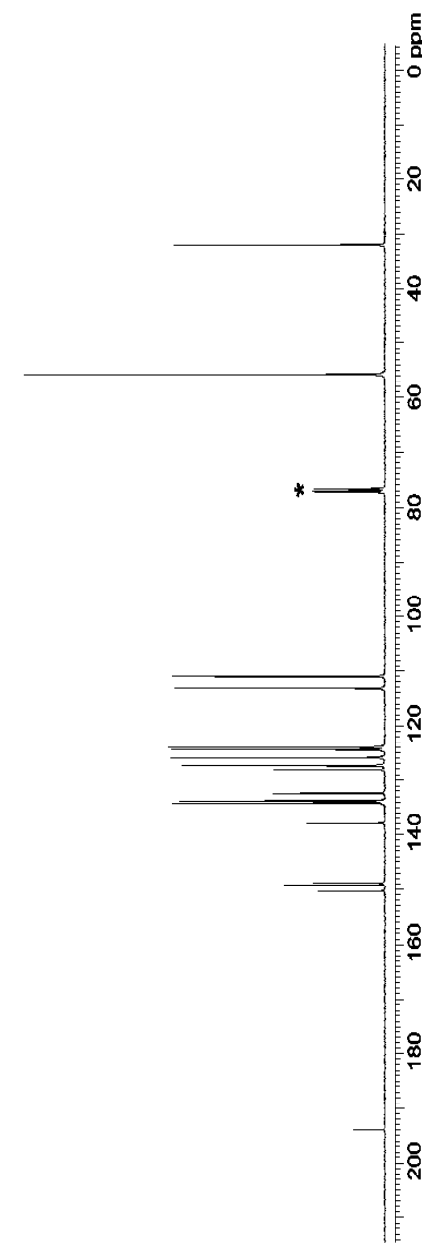
6. Recristalize o produto com a mistura EtOH:H₂O (9:1), utilizando um erlenmeyer de 100 cm³ equipado com uma barra magnética. (Nota: neste processo é necessário efetuar uma filtração a quente, utilizando o funil de vidro disponível, para remover pequenas quantidades de impurezas insolúveis). Todo o sólido pode ser esmagado usando o bastão de vidro com a ponta achatada. Deixe o erlenmeyer esfriar até a temperatura ambiente e depois coloque-o num banho de gelo durante 1 hora (utilize a bandeja de poliestireno para colocar o gelo). Por fim, filtre o precipitado através do funil de Buchner. Mantenha a sucção durante 10 minutos para secar o sólido. Coloque o sólido no frasco marcado com o seu código e etiquetado 'RPA'.

d) Determine a massa do produto purificado e anote o valor obtido.

e) Determine as estruturas possíveis para o produto A, utilizando a informação existente na folha resposta.

f) O espectro de ¹³C NMR do composto A encontra-se na página seguinte. Os sinais correspondentes ao solvente, CDCl₃, estão marcados com um asterisco. Com a ajuda do espectro, decida qual é a fórmula correta do composto A. Assinale a sua escolha na folha de respostas.

g) Baseado na fórmula que você escolheu, calcule o rendimento, em porcentagem, do produto purificado.





Problema 2 – Análise de um Complexo de Cobre(II)

Uma amostra de um complexo inorgânico de cobre(II) é fornecida. O ânion deste complexo é composto por cobre, cloro e oxigênio. O contra-íon é o cátion tetrametilamônio. Não existe água de cristalização. Pede-se que você determine, por titulação, a quantidade de íons cobre e cloreto presentes e, desta forma, determine a composição do complexo.

Titulação para determinar a quantidade de íons cobre

1. São fornecidas 3 amostras de complexo de cobre pré-pesadas, cada uma com aproximadamente 0,1 g. Estas amostras estão etiquetadas com a designação de "Sample 1", "Sample 2", "Sample 3" e apresentam a massa exata de complexo de cobre pesada. Utilize a primeira amostra, anote a sua massa e transfira quantitativamente para um erlenmeyer de 250 cm³, usando 25 cm³ de água.
2. Adicione a solução tampão de amônia pH 10 até que o precipitado inicialmente formado se dissolva (cerca de 10 gotas).
3. Adicione 10 gotas do indicador murexida.
4. Titule com a solução de EDTA 0,0200 mol dm⁻³ até que a solução fique violeta e esta cor persista durante 15 segundos. Anote o volume da solução usada na titulação.
5. Se achar necessário repita o procedimento com as amostras "Sample 2", "Sample 3"

Nota: Você será avaliado apenas por um único valor registrado na folha de respostas. Este valor pode ser o valor médio ou o valor no qual você tiver mais confiança.

- a) Calcule o volume de solução de EDTA necessário para reagir completamente com 0,100 g de complexo
- b) Escreva uma equação química para a reação de titulação.
- c) Calcule a porcentagem em massa de cobre presente na amostra.

Você necessita lavar a bureta antes de iniciar a titulação para a determinação de íons cloreto. Qualquer resto de solução de EDTA pode ser despejado no recipiente de descarte etiquetado 'EDTA'.

Titulação para determinar a quantidade de íons cloreto presentes

1. São fornecidas 3 amostras de complexo de cobre pré-pesadas, cada uma com aproximadamente 0,2 g. Estas amostras estão etiquetadas com a designação de "Sample 4", "Sample 5", "Sample 6" e apresentam a massa exata de

complexo de cobre pesada. Utilize a primeira amostra, anote a sua massa e transfira quantitativamente para um erlenmeyer de 250 cm³, usando 25 cm³ de água.

2. Adicione 5 gotas de ácido etanóico, seguido por 10 gotas de indicador diclorofluoresceína e 5 cm³ de dextrina (2% suspensão em água).

Nota: Agite o frasco antes da adição da suspensão de dextrina.

3. Titule com a solução de nitrato de prata 0,1000 mol dm⁻³ agitando constantemente até que a suspensão branca se torne cor de rosa e a cor não desapareça com a agitação.
4. Repita se necessário.

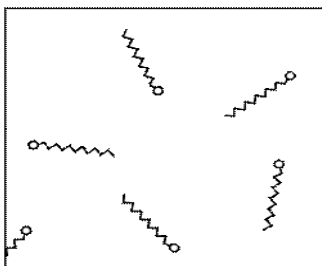
Nota: Você será avaliado apenas com um único valor registrado na folha de respostas. Este valor pode ser o valor médio ou o valor no qual você tenha mais confiança.

- d) Calcule o volume de solução de nitrato de prata necessário para reagir completamente com 0,200 g de complexo.
- e) Escreva uma equação química para a reação de titulação.
- f) Calcule a porcentagem em massa de íons cloreto presentes na amostra. As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio no complexo foram determinadas por análise elementar e foram encontrados os seguintes valores:
Carbono: 20,87 % Hidrogênio: 5,17 % Nitrogênio: 5,96 %
- g) Assinale na folha de respostas, qual o elemento presente no complexo que apresenta a maior porcentagem de erro na determinação da sua quantidade.
- h) Determine a fórmula do complexo de cobre. Apresente os cálculos.

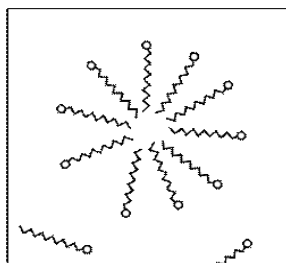
Problema 3 – Concentração Micelar Crítica de um Surfactante

Os surfactantes são usados diariamente em produtos de limpeza tais como shampoos ou detergentes de lavar roupa. Um destes surfactantes é o SDS, n-dodecilsulfato de sódio CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na (Massa Molecular Relativa: 288,37).

Soluções aquosas muito diluídas consistem em moléculas individuais de SDS solvatadas. Contudo, se a concentração for gradualmente aumentada além de um certo limite de concentração específica, a concentração do monômero de SDS não sofre alteração mas o surfactante começa a formar aglomerados conhecidos por micelas. São essas micelas que ajudam a remover a gordura e a sujeira. A concentração na qual se formam as micelas é designada por concentração micelar crítica. Este processo encontra-se esquematizado na figura seguinte:



Baixa concentração de SDS apenas monômeros livre



Concentração elevada de SDS

Micelas com alguns monômeros livres

Nesta experiência você irá determinar a concentração micelar crítica de SDS, medindo a condutividade em várias concentrações de SDS.

1. Você tem disponível aproximadamente 4,3 g de SDS, pesadas rigorosamente, um balão volumétrico de 250 cm³, uma bureta de 50 cm³, uma pipeta volumétrica de 50 cm³, um condutivímetro, solução de condutividade (usada apenas para calibração) e um frasco comprido de plástico.

2. Você precisa medir a condutividade (σ , em $\mu\text{S cm}^{-1}$) de várias soluções aquosas de SDS com concentrações diferentes (c , até 30 mmol dm⁻³). [Nota: pode assumir que todos os volumes são aditivos].

- Escreva a concentração da solução estoque de SDS preparada por você.
- Utilize a tabela fornecida no caderno de respostas para anotar os seus resultados e desenhe no papel milimetrado fornecido o gráfico adequado para determinar a concentração micelar crítica (CMC).
- Indique a concentração na qual as micelas começam a se formar (concentração micelar crítica).

Notas

- As soluções de SDS formam espuma se agitadas.
- É necessário colocar pelo menos 50 cm³ de solução no frasco comprido de plástico para que o condutivímetro funcione corretamente.
- Para calibrar o condutivímetro:
 - Ligue o aparelho pressionando o botão ON/OFF uma vez.
 - Pressione novamente durante 3 segundos o botão ON/OFF até aparecer as

letras 'CAL' no visor, indicativo de que o modo de calibração está ativado. Solte o botão ON/OFF e o número '1413' aparecerá, piscando, no visor. Para calibrar, execute imediatamente o passo seguinte antes que o aparelho apresente no visor o '0' (significa que desligou o modo de calibração).

- Mergulhe o condutivímetro na embalagem que contém a solução de calibração 'HI 70031' sem ultrapassar o nível máximo de imersão.
 - Agite suavemente e espere 20 segundos para confirmar a leitura.
 - Quando o visor parar de piscar significa que o condutivímetro está calibrado e pronto para ser usado.
 - Lave o condutivímetro com água destilada e seque antes de iniciar as medições.
- 4) Para anotar as leituras:
- Ligue o condutivímetro pressionando no botão ON/OFF
 - Mergulhe o condutivímetro na amostra sem ultrapassar o nível máximo de imersão e garantindo que se encontre acima do nível mínimo.
 - Agite suavemente e espere que estabilize a leitura. O aparelho compensa automaticamente as variações de temperatura.
 - O valor de condutividade da amostra aparece no visor.

O mais importante em qualquer jogo não é vencer, mas participar. Da mesma forma, o mais importante na vida não é o triunfo, mas o empenho. O essencial não é ter vencido, mas ter lutado bem.