

19 – 29 Julho 2018
Bratislava, ESLOVÁQUIA
Praga, REPÚBLICA CHECA

www.50icho.eu

PROBLEMAS PRÁTICOS

País:	PORTUGAL
Nome:	Beatriz Maria Silva Lisboa
Código de estudante:	PRT-2
Língua:	Português



50th IChO 2018

International Chemistry Olympiad
ESLOVÁQUIA & REPÚBLICA CHECA

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Instruções Gerais

- Este enunciado é constituído por 27 páginas.
- Antes de começar a prova tem 15 minutos para a ler.

Não comece a trabalhar, ou escrever durante este período, se o fizer será desclassificado.

- Pode começar a trabalhar assim que ouvir a palavra **Start**.
- Tem **5 horas** para completar toda a prova.
- Pode começar as tarefas pela ordem que quiser, mas recomenda-se que comece pelo problema P1.
- Todos os resultados e respostas **devem ser escritos nos locais das respostas e a caneta**. Tudo o que for escrito fora desses locais não será classificado.
- Não utilize o lápis ou o marcador para escrever as respostas. Utilize somente a caneta e a calculadora, fornecidas.
- Tem 3 folhas de papel de rascunho. Se necessitar de mais, utilize a parte de trás desta prova. Lembre-se que, **nada do que escrever fora das áreas destinadas a respostas será classificado**.
- Está disponível a **versão oficial** desta prova **em Inglês**. Pode solicitá-la para esclarecimento de qualquer dúvida.
- Se necessitar de sair do laboratório (ir à casa de banho, comer ou beber qualquer coisa), informe o assistente de laboratório. Ele ou ela acompanham-no.
- **Deve seguir todas as regras de segurança** vigentes nos regulamentos da IChO. Se não as cumprir, recebe um aviso do assistente de laboratório. Após o primeiro aviso será mandado embora e a prova prática anulada.
- Reagentes e material de laboratório serão substituídos sem penalização apenas 1 vez e não ser que lhe seja dito algo em contrário. Por cada substituição posterior será descontado 1 ponto dos 40 pontos desta prova.
- O assistente de laboratório informará quando faltarem 30 min para terminar a prova.
- Deve parar imediatamente o que está a fazer quando ouvir a palavra **Stop**. O incumprimento desta ordem resultará na anulação da prova prática.
- Depois de ouvir a palavra **Stop** aguarde até que o assistente de laboratório venha assinar a sua prova. Depois de ambos terem assinado a prova, coloque-a novamente no envelope e entregue-a juntamente com os produtos e bolsa plástica com a(s) placa(s) de TLC.



Regras de segurança no laboratório

- Enquanto estiver no laboratório tem que usar a bata e os óculos de segurança bem como sapatos fechados.
- Usar sempre que estiver no laboratório os óculos de segurança e não usar lentes de contacto.
- Não é permitido comer nem beber no laboratório. Pastilhas elásticas não são permitidas.
- Só pode trabalhar no espaço que lhe está atribuído. Espaços partilhados devem ser mantidos limpos e arrumados.
- Não são permitidas de outras experiências ou modificações das desta prova.
- Não pipetar com a boca. Utilize sempre a pompete.
- Limpe os salpicos e recolha o vidro partido imediatamente quer da bancada quer do chão.
- Todos os resíduos devem ser adequadamente descartados para evitar contaminações ou ferimentos. Resíduos não perigosos poderão ser despejados na pia do laboratório. Os restantes resíduos devem ser colocados nos recipientes adequados.



Definição das frases de risco GHS

O Sistema GHS de frases de risco (frases H) associados com os materiais usados estão indicados na lista de material fornecida. O seu significado encontra-se abaixo.

Riscos Físicos

- H225 Altamente inflamável.
- H226 Líquido e vapor inflamável
- H228 Sólido inflamável
- H271 oxidante forte que pode causar fogo ou explosão
- H272 oxidante e pode intensificar o fogo.
- H290 pode ser corrosivo para metais.

Riscos para a Saúde

- H301 Tóxico se ingerido.
- H302 Prejudicial se ingerido
- H304 Pode ser fatal se ingerido ou respirado.
- H311 Tóxico por contacto com a pele.
- H312 Perigoso se em contacto com a pele.
- H314 Causa queimadura graves na pele e danos nos olhos.
- H315 Causa irritação na pele.
- H317 Pode causar reação alérgica com a pele.
- H318 Causa danos grave nos olhos.
- H319 Causa irritação grave nos olhos.
- H331 Tóxico por inalação.
- H332 Perigoso por inalação.
- H333 Pode ser perigoso de inalado.
- H334 Se inalado pode causar sintomas alérgicos ou asma ou dificuldades respiratórias.
- H335 Pode causar irritação nas vias respiratórias
- H336 Pode provocar fadiga e tonturas.

Riscos Ambientais

- H400 Muito tóxico para o meio aquático.
- H411 Tóxico para o meio aquático e de efeito cumulativo.



Reagentes

Para todos os problemas

Reagentes	Etiqueta	Frases de Risco ¹
Água desionizada: Esguicho (Bancada) Frasco de Plástico (Bancada) Pote de Plástico (Hotte/Nicho)	Water	Não é perigoso

Para o Problema P1 (No cesto branco ou no local indicado)

Reagentes	Etiqueta	Frases de Risco ¹
Etanol , 100 cm ³ num esguicho (bancada)	Ethanol	H225, H319
2-Acetonafone: ca. 0,002 g num porta amostras de vidro, padrão para TLC 0,500 g num porta amostras de vidro	Standard A	H302, H315, H319, H335, H411
	Reactant A	
2,4-Dinitrofenil-hidrazina , contendo 33% (w/w) de água, 0,300 g num porta amostras de vidro	DNPH	H228, H302
Solução de lixívia, contendo 4,7% de NaClO , 13,5 cm ³ num porta amostras de vidro castanho	Bleach	H290, H314, H400
Acetato de etilo , 15 cm ³ num porta amostras de vidro castanho	EtOAc	H225, H319, H336
Eluente para cromatografia em camada fina, hexano/acetato de etilo 4:1 (v/v), 5 cm ³ num porta amostras de vidro castanho	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 ²
5% Na₂CO₃ , solução aquosa, 20 cm ³ em frasco de plástico	5% Na₂CO₃	H319
20% HCl , solução aquosa, 15 cm ³ num frasco de plástico	20% HCl	H290, H314, H319, H335 e outros

Para o Problema P2 (no cesto verde)

Reagentes	Etiqueta	Frases de Risco ¹
8 mmol dm ⁻³ de luminol em 0,4 mol dm ⁻³ de solução aquosa de NaOH , 50 cm ³ num frasco de plástico	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
Solução aquosa de CuSO₄ a 2,00 mmol dm ⁻³ , 25 cm ³ num frasco de plástico	Cu	Não é perigoso
Solução aquosa de H₂O₂ a 2,00 mmol dm ⁻³ , 12 cm ³ num frasco de plástico pequeno	H₂O₂ conc.	H302, H315, H318
Solução aquosa de hidroclorato de cisteína a 0,100 mol dm ⁻³ , 12 cm ³ num frasco de plástico pequeno	Cys conc.	Não é perigoso
Água , 50 cm ³ num frasco de plástico	Water	Não é perigoso

¹ Ver na página 3 de acordo com as frases de risco GHS.

² Frases de risco GHS para o hexano.



Para o Problema P3 (No cesto cinzento ou no local indicado)

Reagentes	Etiqueta	Frases de Perigo ¹
Amostra de água mineral , 400 cm ³ num frasco de plástico (bancada)	Sample	Não é perigoso
Solução aquosa contendo 3 mol dm ⁻³ NH₄Cl / 3 mol dm ⁻³ NH₃ , 15 cm ³ num frasco de plástico	Buffer	H302, H319, H314, H400
NaCl , sólido, 10 g num frasco de plástico	NaCl	H319
Negro de Eriocrómo T , indicador num frasco de plástico	EBT	H319
Azul de Bromotimol blue , solução de indicador num frasco de plástico	BTB	H302, H315, H319
Solução padrão de etilenodiaminotetraacetato disódio a 5,965 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ , 200 cm ³ num frasco de plástico (bancada)	EDTA	H302, H315, H319, H335
Solução padrão de NaOH a 0,2660 mol dm ⁻³ , 250 cm ³ num frasco de plástico (bancada)	NaOH	H314
Resina de troca iónica fortemente ácida , na forma protonada (H ⁺), 50 cm ³ de resina inchada após lavagem com água desionizada num	Catex	H319

Material de Laboratório

Para todos os problemas (na prateleira ou no local indicado)

Material partilhado	Quantidade
Lenços de papel	1 caixa para 2–4
Cesto para papel utilizado (bancada, próximo do laboratório)	1 a 4 estudantes
Luvas de nitrilo (Hotte/Nicho)	1 caixa por laboratório
Material de uso individual	
Óculos de segurança	1
Suporte para pipetas (bancada)	1
Pompete	1
Copo de vidro, 100 cm ³ , contendo: careta, colher de plástico, espátula, pinça, marcador, lápis e régua	1 (cada)

Para o Problema P1 (No cesto branco ou no local indicado)

Material partilhado	Quantidade
Lâmpada UV (Hotte/nicho)	1 para 12 estudantes
Sistema de vácuo (mangueira de vácuo equipado com válvula plástica, bancada)	1 para 2 estudantes



Material de uso individual	
Placa de aquecimento com agitação (bancada) com: Termómetro de contacto, Tina de vidro com clip	1 (cada)
Suporte da placa (bancada) com: Noz e garra pequena Noz e garra grande	1 (cada)
Organic waste (resíduos orgânicos) Frasco de Plástico (bancada)	1
Argola de metal aberta	1
Balão de fundo Redondo de 50 cm ³ equipado com barra magnética	1
Proveta, 10 cm ³	1
Condensador	1
Ampola de decantação com rolha, 100 cm ³	1
Erlenmeyer sem esmerilado, 50 cm ³	1
Erlenmeyer sem esmerilado, 25 cm ³	1
Erlenmeyer com esmerilado, 50 cm ³	1
Funil de vidro	1
Kitasato, 100 cm ³	1
Anel de borracha para kitasato	1
Funil de vidro com placa sinterizada de porosidade S2 (etiqueta branca)	1
Funil de vidro com placa sinterizada de porosidade S3 (etiqueta laranja)	1
Copo de vidro com caixa de petri como tampa de 50 cm ³	1
Copo de vidro, 150 cm ³	1
Capilar de TLC graduado, 5 µL	3
Bolsa plástica com fecho contendo 5 tiras de papel indicador de pH e 1 escala pH	1
Bolsa plástica com fecho contendo 2 placas de TLC	1
Pipeta de Pasteur de vidro	4
Tetina	1
Porta amostras de vidro etiquetado Student code B para o produto da reação de halofórmio	1
Porta amostras de vidro etiquetado Student code para o produto da reação com o reagente de Brady	1

Para o Problema P2 (No cesto verde ou no local indicado)

Material de uso individual	Quantidade
Cronómetro digital	1
Termómetro digital e cartão com a respectiva constante de calibração	1
Balão volumétrico, 50 cm ³	1



Pipeta volumétrica, 5 cm ³ (Bancada no suporte para pipetas)	1
Pipeta graduada, 5 cm ³ (Bancada no suporte para pipetas)	3
Pipeta graduada, 1 cm ³ (Bancada no suporte para pipetas)	2
Frasco de plástico etiquetado H₂O₂ dil. para a solução stock diluída de H ₂ O ₂ , 50 cm ³	1
Frasco de plástico etiquetado Cys dil. para a solução stock diluída de hidrocloreto de cisteína, 50 cm ³	1
Tubo de plástico preto, 15 cm ³	1
Tubo para centrifugação sem tampa, 1,5 cm ³	1
Copo de plástico, 25 cm ³	1
Erlenmeyer, 100 cm ³	1

Para Problema P3 (No cesto cinzento ou no local indicado)

Material de uso individual	Quantidade
Suporte universal (bancada) com: Folha de papel branco Garra para bureta Bureta, 25 cm ³	1 (cada)
Pipeta volumétrica de 50 cm ³ (Bancada no suporte para pipetas)	1
Pipeta volumétrica de 10 cm ³ (Bancada no suporte para pipetas)	1
Funil de vidro	1
Proveta, 5 cm ³	1
Balão de titulação (Balão de fundo plano), 250 cm ³	2
Erlenmeyer, 250 cm ³	1
Funil de vidro com placa sinterizada de porosidade S1 (etiqueta azul)	1
Copo de vidro, 100 cm ³	2
Copo de vidro, 250 cm ³	1
Pipeta de Pasteur de plástico, pequena, não graduada	2
Pipeta de Pasteur de plástico, graduada	1
Bolsa plástica com fecho contendo 5 tiras de papel indicador de pH e 1 escala pH	1
Bolsa plástica com fecho contendo 5 tiras de papel absorvente	1
Waste catex (resíduo catex) em frasco de plástico (Bancada)	1

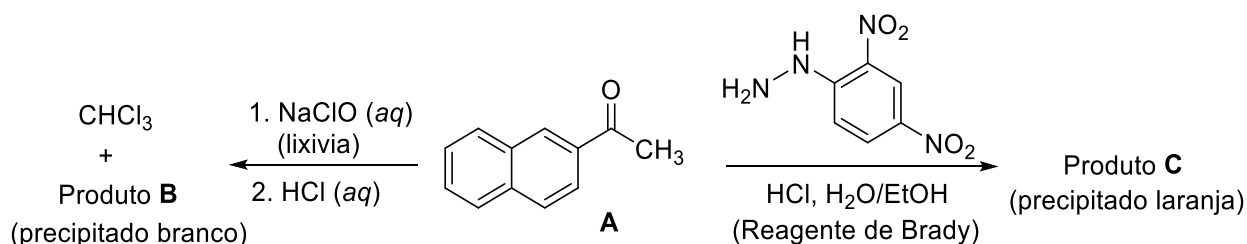


Problema Prático P1	Questões	1.1	1.2	Rendimento	Ponto de fusão	Total
	Pontos	4	16	20	10	50
14% do total	Classificação					

Problema P1. Reação de Halofórmio com lixívia

Foram desenvolvidas reações de identificação de grupos funcionais em compostos orgânicos desconhecidos. Nesta tarefa, são exploradas 2 dessas reações, a partir da 2-naftiletanona (**A**, 2-acetonaftona), a uma escala superior:

- A reação de halofórmio é uma transformação típica de metilcetonas que reagem com soluções aquosas básicas de hipo-halitos formando um ácido carboxílico (produto **B**) e um halofórmio (tri-halometano).
- A reação do reagente de Brady (solução ácida de 2,4-dinitrofenil-hidrazina) com o grupo carbonilo de um aldeído ou de uma cetona forma um sólido laranja (produto **C**), uma hidrazona.



P1.1 Escreva as estruturas dos produtos **B** e **C**.

Produto B	Produto C
------------------	------------------

Notas:

- A pontuação total será baseada nos valores de R_f dos compostos **A** e **B** calculados a partir da placa de TLC (placa **1**) e na qualidade e quantidade dos produtos **B** e **C** entregues.
- A qualidade dos produtos será obtida a partir do TLC e dos respetivos pontos de fusão.
- A quantidade de lixívia fornecida não é suficiente para converter todo o reagente **A** no produto **B**. Irá recuperar o reagente **A** que não reagiu através de uma extração ácido-base e quantifica-



-lo através da hidrazona **C** obtida na reação com o reagente de Brady. A classificação será baseada nos rendimentos **B** e **C**.

Procedimento

I. Reação de Halofórmio

1. Ligue a placa de aquecimento e ajuste a agitação a 540 rpm. Mergulhe o termómetro de contacto no banho de água quase até ao fundo e ajuste a temperatura de aquecimento a 80 °C.
2. Transfira as 0,500 g da 2-acetonaftona do frasco porta amostra etiquetado **Reactant A** para o balão de fundo redondo que contém a barra magnética. Meça com a proveta 3 cm³ de etanol e coloque esse volume no porta amostras onde estava o reagente A para que o possa transferir quantitativamente. Utilize uma pipeta de Pasteur de vidro para transferir esse volume para o balão da reação.
3. Coloque o balão da reação no banho de água quente. Coloque o condensador (não é necessário ligar a água de refrigeração) e monte o condensador de acordo com a Figura 1. Deixe o composto **A** dissolver com agitação.

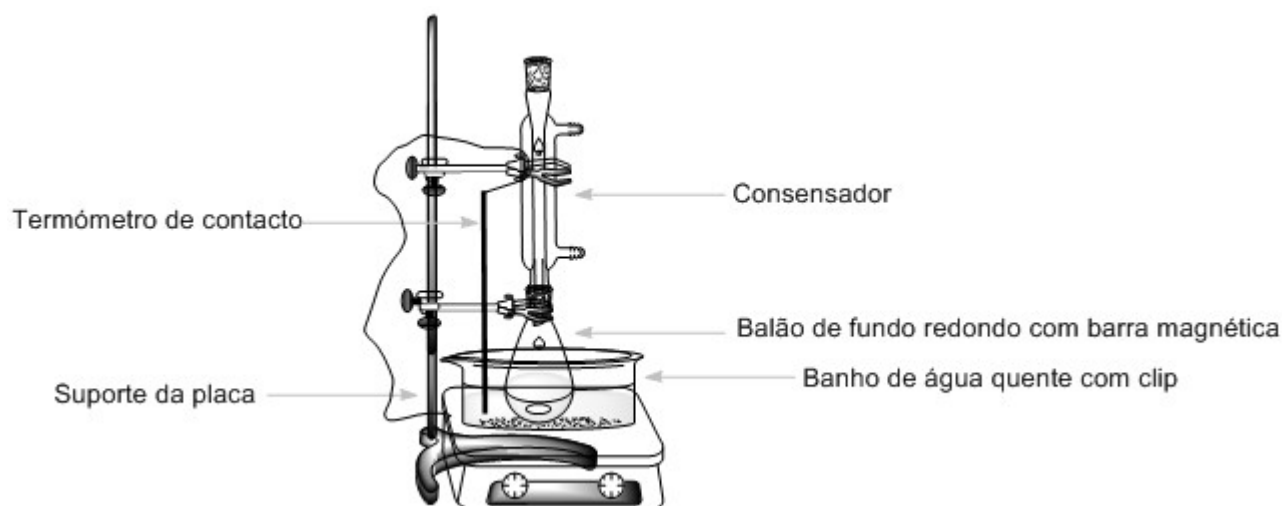


Figura 1. Esquema da montagem para o aquecimento da mistura reacional num banho de água quente.

4. Quando a temperatura do banho atingir a temperatura de 75 °C, adicione lentamente a solução de NaClO (**Bleach**, lixívia) à mistura reacional através do topo do condensador e usando o funil de vidro. Aqueça a mistura reacional mantendo a agitação durante 60 min a 75 - 80 °C.
5. No fim, desligue o aquecimento e levante com cuidado o balão da reação até que deixe de tocar na água quente. (*Atenção!* Toque apenas nas garras, o balão está quente). Deixe a mistura arrefecer durante 15 minutos.

II. Tratamento da mistura reacional

1. Coloque a ampola de decantação na argola de metal e coloque por baixo o Erlenmeyer de 50 cm³ sem esmerilhado. Através do funil de vidro transfira a mistura reacional para a ampola de decantação. Utilize a pinça para retirar a barra magnética do funil de vidro. Meça 5 cm³ de acetato de etilo (**EtOAc**) e utilize-os para lavar o balão da reação e depois transfira para a ampola de decantação.



- Agite a ampola de decantação e volte a coloque-a na argola até que as fases se separem. Recolha a fase aquosa para o Erlenmeyer. Use o funil de vidro para transferir a fase orgânica para o Erlenmeyer de 25 cm³ através da abertura superior da ampola. Guarde ambas as fases!
- Usando o funil de vidro coloque a fase aquosa que está no Erlenmeyer de 50 cm³ novamente na ampola de decantação. Meça novamente 5 cm³ de acetato de etilo e repita o processo de extração (passo anterior II.2). transfira do mesmo modo a nova fase orgânica para o Erlenmeyer de 25 cm³. Guarde ambas as fases!
- Prepare a placa de TLC. Verifique-a antes de a usar. As placas danificadas podem ser substituídas sem qualquer penalização desde que o solicite antes de iniciar o TLC. Utilize o lápis com leveza para desenhar a linha do ponto de aplicação e marcar as posições para cada amostra. Escreva no topo de placa o número **1** num círculo e o seu código (ver Figura 2). Dissolva a amostra fornecida de 2-acetonaftona (frasco etiquetado, **Standard A**) em ca. 2 cm³ de etanol (volume aproximado de 1 pipeta de Pasteur de vidro cheia). Marque as posições das 3 amostras, **A**, **O1**, e **O2** (ver Figura 2). Aplique 1 µL (1 marca no capilar de 5 µL) do standard **A** e da fase orgânica obtida no passo II.3 (**O1**). A amostra **O2** será aplicada mais tarde.

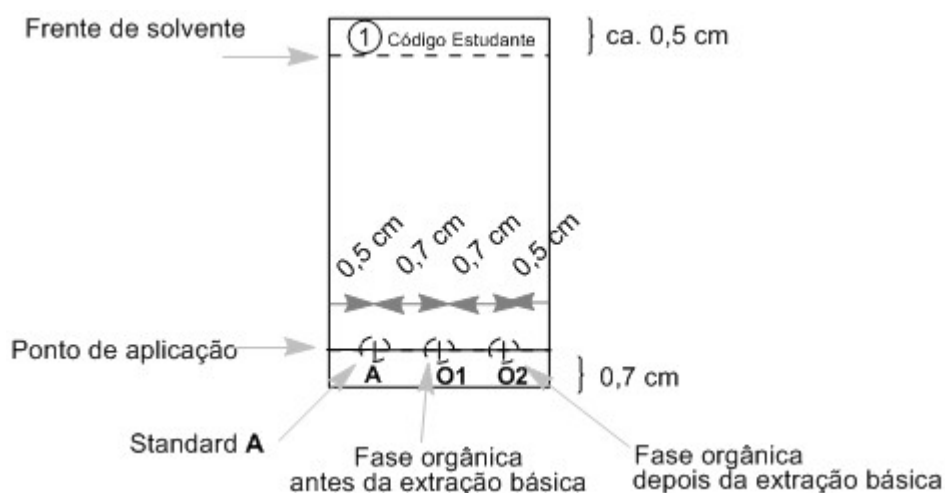


Figura 2. Instruções para preparação da placa de TLC.

- Extraia a fase orgânica duas vezes com 5 cm³ da solução de Na₂CO₃ a 5%. Recolha a fase aquosa para o Erlenmeyer onde guardou a anterior.
- Lave a fase orgânica, que está na ampola de decantação, com 5 cm³ água desionizada. Adicione esta fase aquosa para o mesmo Erlenmeyer. Transferir a fase orgânica (**O2**) através da abertura superior da ampola para o Erlenmeyer com esmerilado de 50 cm³. Aplique na placa de TLC preparada no ponto II.4, 1 µL da solução **O2** (Placa 1).
- Análise do TLC. Coloque ca. 2 cm³ de eluente (**TLC eluent**) no copo de vidro de 50 cm³. Insira com cuidado a placa de TLC, tape o copo com a caixa de Petri e deixe o eluente subir até aproximadamente 0,5 cm do topo da placa. Usando a pinça, retire a placa de TLC, marque a frente do solvente e deixe-a secar ao ar. Com a ajuda da lâmpada de UV disponível na hotte/nicho, visualize a placa e marque com o lápis todas as manchas detetadas na placa de TLC. Calcule os valores de R_f de **A** e do produto **B**. Guarde a sua placa de TLC na bolsa plástica com fecho.



Nota 1: O Produto **B** pode ter arrastamento na placa de TLC. Por isso evite aplicar demasiada amostra.

Nota 2: Em alguns casos 2 produtos secundários com baixa intensidade podem ser detetados nas fases orgânicas **O1** e **O2**. Neste caso calcule o valor de R_f para a(s) mancha(s) mais intensa(s).

Nota 3: Se a fase orgânica **O2** ainda contiver o reagente **A** e o produto **B**, repita a extração com a solução de Na_2CO_3 e a água desionizada (passos II.5 e II.6). Neste caso, efetue outra análise por TLC (Placa 2), após a nova extração aplicando apenas o padrão **A** (standard **A**) e a fase orgânica **O2**. Escreva o número **2** num círculo e o seu código de estudante no topo desta placa de TLC. Use uma nova quantidade de eluente para desenvolver esta placa de TLC 2.

P1.2 Responda às seguintes questões acerca da(s) placa(s) de TLC. Através da placa 1 calcule os valores de R_f de **A** e do produto **B**. Apresente os resultados com 2 casas decimais.

Baseado na sua análise por TLC, a fase orgânica O1 contém:		
	SIM	NÃO
Reagente A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Produto B	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Baseado na sua análise por TLC, a fase orgânica final O2 contém:		
	SIM	NÃO
Reagente A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Produto B	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Cálculo do $R_f(\mathbf{A})$		
$R_f(\mathbf{A}) =$		
Cálculo do $R_f(\mathbf{B})$		
$R_f(\mathbf{B}) =$		

III. Reação com o reagente de Brady

Atenção: Utilize luvas! O reagente de Brady pinta a pele e todas as superfícies. Lave qualquer salpico imediatamente com etanol! Mude de luvas se necessário.

Aqueça previamente o banho de água a 80 °C. Insira a barra magnética no Erlenmeyer de 50 cm³ com esmerilado contendo a fase orgânica **O2** obtida no passo II.6 e adicione-lhe 0,300 g de 2,4-



dinitrofenil-hidrazina (**DNPH**). Usando a proveta meça 10 cm^3 de etanol. Transfira 2 cm^3 para o porta amostras da **DNPH** e com o auxílio de uma pipeta de Pasteur de vidro lave o porta amostras e transfira para o Erlenmeyer. Repita esta lavagem até gastar todo o etanol medido. Coloque o Erlenmeyer no banho de água quente e monte o sistema semelhante ao representado na Figura 1. Através do topo do condensador e com auxílio do funil, adicione 3 cm^3 da solução de HCl a 20% HCl. Aqueça a mistura durante 2 min a $80\text{ }^\circ\text{C}$. O produto **C**, um sólido cristalino laranja começa a formar-se. Desligue o aquecimento e levante com cuidado o Erlenmeyer até que deixe de tocar na água quente. (*Atenção!* Toque apenas nas garras, o Erlenmeyer está quente). Deixe a mistura arrefecer durante 15 minutos e de seguida coloque o Erlenmeyer num banho de água fria (preparado com água da torneira colocada no copo de vidro de 150 cm^3).

IV. Isolamento dos produtos

1. Verifique o pH da fase obtida no passo II.6. Acidifique cuidadosamente adicionando a solução de HCl a 20% e agitando com a vareta (são necessário aproximadamente 2 cm^3 da solução de HCl). No final o pH deve ser de 2 (verifique com as tiras de papel indicador de pH). Forma-se um precipitado branco, o produto **B**.
2. Monte o sistema de filtração a vácuo (Figura 3) usando o funil de placa sinterizada com porosidade **S2** (etiqueta branca) e prenda-o ao suporte universal com auxílio de garra e noz. Ligue o kitasato ao sistema de vácuo. Despeje o produto **B** (passo IV.1) para o funil de placa sinterizada, deixe o sólido assentar e abra a válvula de vácuo. *Atenção:* informe o assistente do laboratório antes e depois de mexer na válvula! Lave o sólido 2 vezes com 6 cm^3 de água desionizada. Verifique se o pH da água filtrada é aproximadamente 6. Após as lavagens mantenham o vácuo por mais 5 min para permitir uma pré-secagem do composto.

Desligue do sistema de vácuo e com o auxílio da espátula transfira o composto branco B para o porta amostra etiquetado **Student code B** e deixe-o aberto em cima da sua bancada para que seque. Despeje o filtrado na pia e lave o kitasato.

Nota: Tenha cuidado para não raspar com força a placa sinterizada do funil de vidro quanto retirar o seu composto.



Figura 3. Esquema da montagem para a filtração por sucção.

3. Monte o sistema de filtração a vácuo usando o funil de placa sinterizada com porosidade **S3** (etiqueta laranja) semelhante ao executado no passo IV.2. Despeje o produto **C** (passo III) para o funil de placa sinterizada, espere 1 minuto e abra a válvula de vácuo. **NÃO** agite ou raspe o sólido durante a filtração e lavagem, senão o sólido poderá desaparecer. Lave o sólido 3 vezes



com 5 cm³ de etanol (15 cm³ no total) até atingir pH neutro. Mantenha o vácuo por mais 5 min e depois desligue-o. Com o auxílio da espátula transfira o composto laranja C para o porta amostra etiquetado **Student code C** e deixe-o aberto em cima da sua bancada para que seque. Despeje o filtrado no frasco etiquetado como **Organic waste**.

Nota: Se o produto passar pela placa do funil de vidro, volte a filtrar. Se voltar a acontecer chame o assistente de laboratório.

O seu assistente de laboratório irá recolher os seguintes itens e assinar a sua folha de teste.

- Porta amostras de vidro com os seus produtos etiquetados **Student code B e C**
- Placa(s) de TLC na bolsa plastica com fecho etiquetada com o seu **código de estudante**

Itens Submetidos:

Produto **B**

Produto **C**

Placa de TLC 1

Placa de TLC 2 (opcional)

Assinaturas:

Estudante

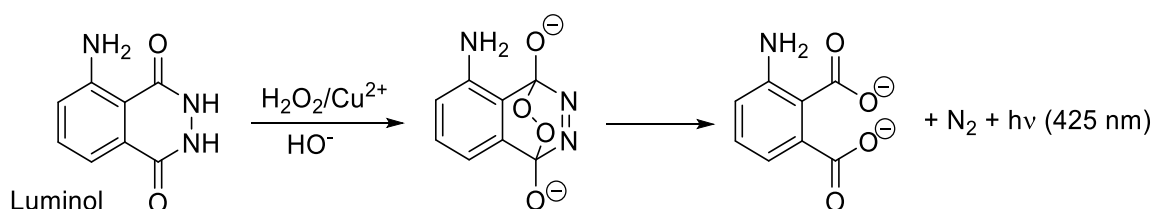
Lab assistant



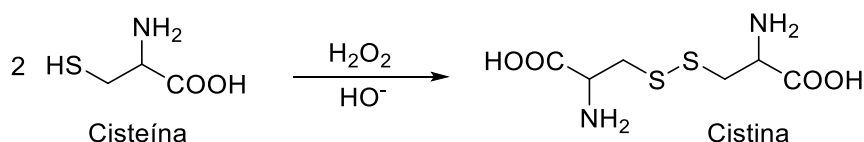
Problema Prático P2	Questões	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	Total
	13% do total	Pontos	30	30	7	3	4	6
	Classificação							

Problema P2. Uma reação relógio brilhante

O Luminol é uma conhecida fonte quimioluminescente. Na presença de um catalisador redox adequado, por exemplo Cu^{2+} , pode reagir com oxidantes, o mais comum H_2O_2 , formando produtos em estados excitados, e perdendo energia através da emissão de luz azul:



Este processo pode ser modificado para uma reação relógio, na qual a luz aparece após um determinado tempo de indução. Por adição de cisteína, o Cu(II) é reduzido a Cu(I) e capturado na forma de complexo Cu(I) -cisteína, que não facilita a oxidação do luminol. No entanto, esta inibição é apenas temporária. Um conjunto de reações em cadeia alimentadas pelo H_2O_2 leva à oxidação gradual da cisteína:



Eventualmente, toda a cisteína será consumida e o Cu(I) re-oxidado a Cu(II) , e sua atividade catalítica é recuperada. Isso é detetado por um flash luminoso quimioluminescente azul. O tempo necessário até ao aparecimento do flash luminoso pode ser utilizado para estudar as velocidades de oxidação da cisteína catalisadas por Cu .

Procedimento

Atenção: Mantenha sempre todas as suas soluções e pipetas longe da placa de aquecimento!

Variações de temperatura razoáveis não são problemáticas, porque os seus resultados serão classificados tendo por base as temperaturas por si registadas. Não perderá pontos se os seus valores forem registados a diferentes temperaturas. Contudo deve evitar aquecimento, por isso coloque as soluções ou as pipetas longe das placas de aquecimento.

Nota: Registe todos os valores com o número de algarismos significativos ou casas decimais indicados. Arredondamentos excessivos podem tornar impossível a distinção entre uma resposta correta e errada.



Procedimento experimental geral

Na Parte I, irá diluir as duas soluções concentradas que lhe foram fornecidas. Na Parte II, irá medir os tempos de reação para duas concentrações diferentes da reação relógio, conforme definido na tabela abaixo:

	Volume do tubo de plástico preto			No Tubo para centrifugação	
	Água (Water)	Luminol em NaOH	Cys dil.	Cu	H ₂ O ₂ dil.
conjunto #1	3,00 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,70 cm ³
conjunto #2	3,30 cm ³	2,50 cm ³	3,30 cm ³	0,50 cm ³	0,40 cm ³

É recomendado antes de começar a medir os valores para serem classificados que realize uma experiência para se familiarizar com o procedimento.

Atendendo que a velocidade de reação depende da temperatura, deve registar a temperatura real em todas as réplicas que realizar. As temperaturas da mistura reacional devem ser medidas **IMEDIATAMENTE APÓS** o registo do tempo de reação necessário para produzir o flash luminoso azul.

Na avaliação dos dados, cada temperatura registada pelo termómetro digital deve ser corrigida adicionando-lhe a constante de calibração do termómetro. Esta constante está impressa num pedaço de papel que se encontra no cesto verde.

Desta forma, o tempo reacional observado, $t(x\text{ °C})$, na temperatura (corrigida) de $x\text{ °C}$, deve ser convertido para um tempo $t(25\text{ °C})$ que deveria ser observado na temperatura de 25 °C . Esta normalização dos tempos da reação para 25 °C é uma multiplicação simples de $t(x\text{ °C})$ com um coeficiente de normalização $n_{x \rightarrow 25}$:

$$t(25\text{ °C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ °C})$$

Os valores dos coeficientes de normalização $n_{x \rightarrow 25}$ correspondendo às várias temperaturas encontram-se listados na Tabela P2, no final deste problema prático.

I. Diluição das soluções concentradas fornecidas

As soluções de H₂O₂ (2,00 mol dm⁻³) e cisteína (0,100 mol dm⁻³) são fornecidas como concentradas e etiquetadas **H₂O₂ conc.** e **Cys conc.**, respectivamente. Usando a pipeta volumétrica de 5 cm³ e o balão volumétrico de 50 cm³, dilua 5,00 cm³ de cada uma das soluções concentradas para 50,00 cm³ utilizando água deionizada e armazene as soluções diluídas nos frascos identificados como **H₂O₂ dil.** e **Cys dil.**, respectivamente.

Para medir os volumes da solução nas etapas a seguir, escolha uma pipeta graduada para utilizar em cada um dos frascos. As pipetas de 5 cm³ são para **Luminol em NaOH**, **Cys dil.** e **Água (Water)**. As pipetas de 1 cm³ são para **Cu** (2,00 mmol dm⁻³) e **H₂O₂ dil.**



II. Procedimento para a reação relógio

Nota: Leia atentamente toda a Seção II antes de iniciar a experiência.

1. Coloque o tubo de plástico preto no interior do Erlenmeyer, o qual servirá como suporte. Usando as pipetas designadas, adicione a este tubo os volumes estabelecidos para a **água (Water)**, e soluções de **Luminol em NaOH** e **Cys dil.**
2. Insira o pequeno tubo para centrifugação dentro do copo de plástico pequeno e encha-o com os volumes indicados para as soluções de **Cu** e **H₂O₂ dil.**
3. **Sem demora**, insira o tubo para centrifugação pequeno no interior do tubo de ensaio preto – **de forma cuidadosa e sem que as duas soluções se misturem.**
4. Feche bem o tubo de plástico preto com a tampa de rosca porque irá agitá-lo. *Cuidado: Não force a tampa além do seu ponto final*, porque o tubo poderá quebrar ou vazar. Se isso acontecer, deve solicitar a sua substituição (as regras de penalização serão aplicadas).
5. Tenha o cronómetro na mão, no modo “timing”. No momento em que começar a agitar o tubo de teste, comece a cronometrar. Deve agitar vigorosamente durante os primeiros 10 segundos, para que as duas soluções se misturem perfeitamente. É crucial que não reduza esse tempo de agitação.
6. Volte a colocar o tubo de plástico preto no Erlenmeyer, abra a tampa e aproxime-se para observar bem a solução no seu interior. Para melhor visalizar ajuda se utilizar a sua mão para tapar a luz do dia. Eventualmente, verá um flash de luz azul em toda a solução. Nesse momento, pare o cronómetro.
7. Insira imediatamente a haste metálica do termómetro digital no tubo de plástico preto. Aguarde até que a temperatura estabilize (normalmente 10 a 30 s) e registre o tempo e a temperatura da reação.
8. Usando a pinça, remova o pequeno tubo de centrifugação do tubo de plástico preto. Após cada experiência, esvazie e lave os dois tubos e seque-os bem, utilizando lenços de papel.

Dados obtidos e sua avaliação

P2.1 Na tabela seguinte, registre os resultados experimentais para o conjunto #1. Registre ainda a temperatura corrigida somando a temperatura do mostrador do termómetro à constante de calibração do termómetro. Procure o valor do coeficiente de normalização $n_{x \rightarrow 25}$ para cada temperatura na Tabela P2 e calcule os tempos de reação normalizados para 25 °C. Na situação improvável de que suas temperaturas não estejam listadas na Tabela P2, obtenha o valor de $n_{x \rightarrow 25}$ junto do assistente de laboratório.

Nota: Assim como numa titulação, a tolerância para valores corretos é de $\pm 0,1 \text{ cm}^3$; a tolerância para valores corretos dos tempos normalizados para o conjunto #1 é de $\pm 2,3 \text{ s}$.

(Faça as réplicas que considerar necessárias. Não precisa preencher todas as linhas da tabela. A pontuação será dada apenas em função do valor aceite que submeter).



	Réplica	Tempo de Reação[s] 1 casa decimal	Temperatura do mostrador do termómetro [°C] 1 casa decimal	Temperatura corrigida [°C] 1 casa decimal	Tempo de reação normalizado a 25 °C [s] 3 algarismos significativos
conjunto #1	1				
	2				
	3				
	Valor aceite para o tempo de reação normalizado para o conjunto #1				

P2.2 Na tabela seguinte, registre os resultados experimentais, a temperatura corrigida e o valor resultante do cálculo dos tempos de reação normalizados a 25 °C para o conjunto #2.

Nota: Assim como numa titulação, a tolerância para valores corretos é de $\pm 0,1 \text{ cm}^3$; a tolerância para valores corretos dos tempos normalizados para o conjunto #2 é de $\pm 3,0 \text{ s}$.

(Faça as réplicas que considerar necessárias. Não precisa preencher todas as linhas da tabela. A pontuação será dada apenas em função do valor aceite que submeter).

	Réplica	Tempo de Reação[s] 1 casa decimal	Temperatura do mostrador do termómetro [°C] 1 casa decimal	Temperatura corrigida [°C] 1 casa decimal	Tempo de reação normalizado a 25 °C [s] 3 algarismos significativos
conjunto #2	1				
	2				
	3				
	Valor aceite para o tempo de reação normalizado para o conjunto #2				

P2.3 Com base no procedimento e nas concentrações das soluções fornecidas (especificadas na lista de reagentes e no procedimento efetuado na Parte I), calcule as concentrações de cisteína, cobre e H_2O_2 em ambos os conjuntos (#1 e #2).

Apresente os tempos de reação aceites (t_1 e t_2) em minutos a partir de P2.1 e P2.2 e calcule as velocidades de reação correspondentes (v_1 e v_2), expressas como a velocidade de consumo de cisteína, em $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Assuma que a velocidade de consumo da cisteína durante a reação é constante.



Caso não consiga encontrar a resposta, utilize o valor de 11,50 para o Conjunto #1 e 5,500 para o Conjunto #2.

	Concentrações no tubo preto no início da agitação [mmol dm ⁻³] 3 algarismos significativos			Tempo de reação aceite [min] 4 algarismos significativos	Velocidade da reação [mmol dm ⁻³ min ⁻¹] 4 algarismos significativos
	Cisteína	Cobre [Cu]	H ₂ O ₂		
Conjunto #1					
Conjunto #2					

P2.4 Assuma que a equação de velocidade pode ser expressa como

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

Utilize seus dados experimentais para calcular a ordem parcial de reação p em relação a H_2O_2 . Registe a sua resposta com 2 casas decimais e mostre seus cálculos

Resposta:	$p =$
Cálculos:	

A expressão da lei de velocidade de consumo da cisteína que está mais próxima da realidade é mais complicada e assume a seguinte forma::

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$



- P2.5 Utilizando os dados obtidos em P2.3, avalie a dependência de v em função de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ como uma função linear para encontrar a inclinação e o coeficiente linear da reta. Registre ambas as respostas com 4 algarismos significativos. Se não conseguir encontrar a resposta, utilize o valor de 11,50 tanto para a como para b .

Respostas (não inclua os cálculos, porém inclua as unidades):

$$v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$$

$$a =$$

$$b =$$

- P2.6 Utilize os valores numéricos obtidos em P2.5 para calcular as constantes de velocidade k_1 e k_2 . Apresente os valores com 3 algarismos significativos.

Respostas (incluindo unidades):

$$k_1 =$$

$$k_2 =$$

Cálculos:



Tabela P2. Coeficientes de normalização $n_{x \rightarrow 25}$ para conversão dos tempos reacionais medidos a várias temperaturas para tempos de reação a 25,0 °C.

Nota: Esta tabela está em formato de imagem não editável, de modo que não foi possível a sua tradução. Considerar todos os pontos, (.), como vírgulas (,). Legenda: Set #1 = Conjunto #1; Set #2 = Conjunto #2.

Temp. °C	Set #1	Set #2
22.0	0.8017	0.8221
22.1	0.8076	0.8274
22.2	0.8135	0.8328
22.3	0.8195	0.8382
22.4	0.8255	0.8437
22.5	0.8316	0.8492
22.6	0.8377	0.8547
22.7	0.8438	0.8603
22.8	0.8500	0.8659
22.9	0.8563	0.8715
23.0	0.8626	0.8772
23.1	0.8690	0.8829
23.2	0.8754	0.8887
23.3	0.8818	0.8945
23.4	0.8884	0.9004
23.5	0.8949	0.9063
23.6	0.9015	0.9122
23.7	0.9082	0.9182
23.8	0.9149	0.9242
23.9	0.9217	0.9303
24.0	0.9285	0.9364
24.1	0.9354	0.9425
24.2	0.9424	0.9487
24.3	0.9494	0.9550
24.4	0.9564	0.9613
24.5	0.9636	0.9676
24.6	0.9707	0.9740
24.7	0.9780	0.9804
24.8	0.9852	0.9869
24.9	0.9926	0.9934
25.0	1.0000	1.0000
25.1	1.0075	1.0066
25.2	1.0150	1.0133
25.3	1.0226	1.0200
25.4	1.0302	1.0268
25.5	1.0379	1.0336
25.6	1.0457	1.0404

Temp. °C	Set #1	Set #2
25.7	1.0536	1.0474
25.8	1.0614	1.0543
25.9	1.0694	1.0613
26.0	1.0774	1.0684
26.1	1.0855	1.0755
26.2	1.0937	1.0827
26.3	1.1019	1.0899
26.4	1.1102	1.0972
26.5	1.1186	1.1045
26.6	1.1270	1.1119
26.7	1.1355	1.1194
26.8	1.1441	1.1268
26.9	1.1527	1.1344
27.0	1.1614	1.1420
27.1	1.1702	1.1497
27.2	1.1790	1.1574
27.3	1.1879	1.1651
27.4	1.1969	1.1730
27.5	1.2060	1.1809
27.6	1.2151	1.1888
27.7	1.2243	1.1968
27.8	1.2336	1.2049
27.9	1.2430	1.2130
28.0	1.2524	1.2212
28.1	1.2619	1.2294
28.2	1.2715	1.2377
28.3	1.2812	1.2461
28.4	1.2909	1.2545
28.5	1.3008	1.2630
28.6	1.3107	1.2716
28.7	1.3207	1.2802
28.8	1.3307	1.2889
28.9	1.3409	1.2976
29.0	1.3511	1.3064
29.1	1.3615	1.3153
29.2	1.3719	1.3243
29.3	1.3823	1.3333

Temp. °C	Set #1	Set #2
29.4	1.3929	1.3424
29.5	1.4036	1.3515
29.6	1.4143	1.3607
29.7	1.4252	1.3700
29.8	1.4361	1.3793
29.9	1.4471	1.3888
30.0	1.4582	1.3983
30.1	1.4694	1.4078
30.2	1.4807	1.4175
30.3	1.4921	1.4272
30.4	1.5035	1.4369
30.5	1.5151	1.4468
30.6	1.5267	1.4567
30.7	1.5385	1.4667
30.8	1.5503	1.4768
30.9	1.5623	1.4869
31.0	1.5743	1.4972
31.1	1.5865	1.5075
31.2	1.5987	1.5179
31.3	1.6111	1.5283
31.4	1.6235	1.5388
31.5	1.6360	1.5495
31.6	1.6487	1.5602
31.7	1.6614	1.5709
31.8	1.6743	1.5818
31.9	1.6872	1.5927
32.0	1.7003	1.6038
32.1	1.7135	1.6149
32.2	1.7268	1.6260
32.3	1.7402	1.6373
32.4	1.7536	1.6487
32.5	1.7673	1.6601
32.6	1.7810	1.6716
32.7	1.7948	1.6833
32.8	1.8087	1.6950
32.9	1.8228	1.7068
33.0	1.8370	1.7186



Problema Prático 3 13% do total	Questões	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
	Pontos	3	20	2	2	16	
	Classificação						
	Questões	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	Total
	Pontos	4	20	2	4	2	75
	Classificação						

Problema P3. Identificação de uma água mineral

Muitas fontes de água mineral e termal são encontradas na Eslováquia. As águas minerais com composição equilibrada e teor de dióxido de carbono natural ou modificado são vendidas para consumo diário. Estas águas não contêm nitritos, nitratos, fosfatos, fluoretos e sulfetos e são também isentas de ferro e manganês.

As concentrações, em massa por volume, dos iões mais importantes são apresentadas nos rótulos das embalagens.

A sua tarefa é identificar a marca comercial (usando a Tabela P3.1) da sua amostra de água mineral.

Nota: O CO₂ foi removido da amostra.

Tabela P3.1. Concentrações dos iões em algumas águas minerais eslovacas. (Conforme rótulo do fornecedor.)

No.	Nome comercial	Concentração dos iões em mg.dm ⁻³						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Ľubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715

**Notas:**

- Use os símbolos sugeridos nas notações de cálculos.
- Recebeu uma resina de troca catiónica (**Catex**) na sua forma protonada (H^+). Use a pipeta de Pasteur de plástico mais grossa para transferi-la. Pode adicionar mais água desionizada à resina, se necessário (a resina não deve secar).
- Concentrações das soluções padrão:
 $c(NaOH) = 0,2660 \text{ mol.dm}^{-3}$ $c(EDTA) = 5,965 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$

Procedimento

1.a Meça $5,00 \text{ cm}^3$ da catex para a proveta (volume V1). Em seguida, usando água desionizada, transfira a catex, quantitativamente, para um balão de titulação. Adicione uma quantidade apropriada de água desionizada para que a suspensão possa ser bem agitada e a cor da solução sobre a catex (sobrenadante) possa ser observada.

1.b Adicione 3 a 4 gotas do indicador azul de bromotimol (**BTB**) e cerca de 1 g (meia colher) de NaCl sólido. Quando o NaCl se dissolver, titule toda a suspensão com a solução padrão de hidróxido de sódio (volume V2) até que a cor da solução mude de amarelo para azul. Perto do ponto de equivalência, titule lentamente e agite bem para que qualquer analito dentro do “esqueleto” da catex possa se difundir na solução. Repita o experiência se necessário.

1.c Após a titulação, decante e deite fora a maior parte da solução aquosa acima da catex e transfira a suspensão que ficou para o recipiente rotulado **Waste Catex**.

P3.1 Anote todas as reações químicas que ocorrem na Etapa 1. Use R-H como sendo a fórmula da catex na forma protonada (H^+) e HInd para o indicador.





P3.2 Registe na tabela, os valores experimentais e o valor aceite da Etapa 1.

(Não precisa preencher todas as linhas)

Ensaio No.	Volume de Catex V1 [cm ³]	Volume de NaOH consumido V2 [cm ³]
1	5,00	
2		
3		
Valor aceite para V2 4 algarismos significativos		

P3.3 Usando o valor aceite de V2, calcule a capacidade de troca iónica $Q_v(\text{H}^+)$ em $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$

Cálculos:

Se não conseguir encontrar o valor $Q_v(\text{H}^+)$ utilize $1,40 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$ para os cálculos posteriores.

2.a Meça novamente com a proveta $5,00 \text{ cm}^3$ da catex (volume V3). Transfira, quantitativamente, a catex medida para o copo de vidro de 250 cm^3 . Usando uma pipeta, adicione $50,00 \text{ cm}^3$ da sua amostra (volume V4). Agite a mistura periodicamente durante cerca de 5 minutos. Use o Erlenmeyer como suporte para o funil de paca sinterizada (porosidade **S1**) e para recolher o filtrado. Em seguida, filtre a catex através do funil e lave-a com água desionizada até atingir pH neutro (verifique com papel de pH). Despeje o filtrado.

2.b Com o auxílio da água desionizada, transfira quantitativamente a catex do funil para outro balão de titulação.

2.c Adicione 3 a 4 gotas do indicador azul de bromotimol e cerca de 1 g (meia colher) de NaCl sólido e títule toda a suspensão com a solução padrão de hidróxido de sódio (volume V5) até que a cor da solução mude de amarelo para azul. Repita a experiência se necessário.

2.d Após a titulação, decante e deite fora a maior parte da solução aquosa acima da catex e transfira a suspensão que ficou no para o recipiente rotulado **Waste Catex**.



Na próxima etapa, realizará uma análise complexométrica para determinar a concentração total de Ca^{2+} e Mg^{2+} (doravante designada como M^{2+}).

- Pipete $10,00 \text{ cm}^3$ (V6) da amostra para o balão de titulação e adicione cerca de 25 cm^3 de água desionizada. Ajuste o pH adicionando 3 cm^3 da solução tampão. Adicione um pouco do indicador preto de Eriocromo T (**EBT**, na ponta da espátula) e titule com a solução padrão de EDTA, até observar mudança de cor de “vinho tinto” para azul (V7).

P3.7 Registe na tabela, os valores experimentais e o valor aceite da Etapa 3.

(Não precisa preencher todas as linhas)

Ensaio No.	Volume de amostra V6 [cm^3]	Volume de EDTA consumido, V7 [cm^3]
1	10,00	
2		
3		
Valor aceite para V5 4 algarismos significativos		

P3.8 Para o volume aceite V7, calcule a concentração molar de cátions M^{2+} na água mineral, $c(\text{M}^{2+})$ em mmol.dm^{-3}

Cálculos:

Se não conseguir encontrar o valor de $c(\text{M}^{2+})$, use $15,00 \text{ mmol.dm}^{-3}$ para os passos seguintes.

- Utilize a Tabela P3.2 para efetuar o procedimento de identificação.



P3.9 Na Tabela P3.2, anote os valores encontrados experimentalmente nas tarefas P3.6 e P3.8 e marque (✓) em todas as linhas com correspondência aproximada de ($\pm 10\%$) em relação ao parâmetro encontrado $c(M^{2+})$ e $c^*(M^+)$ com os dados da tabela.

Tabela P3.2

Água mineral		Dados do fornecedor			Comparação com a experiência	
No.	Nome comercial	$c(M^{2+})$ [mmol dm ⁻³]	$c(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	Concentração de cátions $c^*(M^+)$ [mmol.dm ⁻³]	Conformidade para $c(M^{2+})$	Conformidade para $c^*(M^+)$
Valores experimentais			XXX		XXX	XXX
1	Kláštorná	10,30	3,50	24,1		
2	Budišská	7,06	20,63	34,7		
3	Baldovská	13,32	3,91	30,5		
4	Santovka	8,13	17,67	33,9		
5	Slatina	4,35	8,25	16,9		
6	Fatra	3,11	24,32	30,5		
7	Ľubovnianska	10,92	7,70	29,5		
8	Gemerka	14,13	3,70	32,0		
9	Salvator	18,46	10,07	47,0		
10	Brusnianka	11,79	9,03	32,6		
11	Maxia	16,50	5,11	38,1		

P3.10 Com base nos seus resultados, indique qual foi a água mineral que analisou. Assinale (✓) o (s) número (s) de referência cruzada da (s) água (s) mineral (ais)

No.		Nome comercial	No.		Nome comercial
1		Kláštorná	7		Ľubovnianska
2		Budišská	8		Gemerka
3		Baldovská	9		Salvator
4		Santovka	10		Brusnianka
5		Slatina	11		Maxia
6		Fatra	12		other



Reagentes e material repostos

Item ou incidente	Penalização	Signature	
		Estudante	Lab assistant
	0 pt		