

Nome:

Código:

2011 Ankara, TURKEY



43rd International Chemistry Olympiad

Problemas Experimentais

**12 de Julho de 2011
Ankara, Turkey**

Nome:

Código:

Instruções

- Este exame tem **9** páginas de perguntas e **8** páginas de folhas de respostas (2+2 para o Problema 1, 3+3 para o Problema 2, e 4+3 para o Problema 3).
- Tem 15 minutos para ler a prova antes de começar a executar as experiências.
- Tem **5 horas** para executar o exame prático. Na execução dos **Problemas 2 e 3** é necessário usar a mesma barra magnética. No **Problema 3**, há períodos de espera de 30 e 60 minutos.
- Comece só quando ouvir o comando **START**. Deve parar imediatamente o seu trabalho quando ouvir o comando **STOP**. Um atraso superior a 5 minutos origina a anulação da prova prática. Depois de ser dado a ordem **STOP**, **espere junto do seu local de trabalho**. Um supervisor irá verificar o seu local de trabalho. Os seguintes itens **devem estar na sua bancada**:
 - O caderno de problemas (este caderno)
 - O caderno de folhas de respostas
 - As placas de TLC1 e TLC2 dentro dos sacos de plástico com zipper e identificado com o seu número e código de estudante (da Parte 3).
- Espera-se que siga as **regras de segurança** existentes nos regulamentos da IChO. Enquanto estiver no laboratório deve usar **óculos de segurança** ou os seus próprios óculos, se tiverem sido aprovados. Utilize sempre a pera de borracha fornecida. Deve usar **luvas** sempre que manusear produtos químicos.
- Se quebrar regras de segurança receberá **apenas um aviso** por parte do supervisor do laboratório. Uma segunda vez será mandado embora do laboratório e terá zero na prova prática.
- Não hesite em perguntar ao supervisor qualquer dúvida sobre segurança ou se necessitar sair do laboratório.
- Só lhe é permitido trabalhar no espaço destinado.
- Utilize apenas a caneta fornecida, não o lápis, para escrever as suas respostas.
- Utilize apenas a calculadora fornecida.
- Todos os resultados devem ser escritos nos espaços apropriados existentes nas folhas de respostas. Qualquer coisa escrita noutra local não será pontuado. Utilize a parte de trás das folhas como rascunho.
- Utilize o **recipiente** etiquetado como "**Aqueous Waste**" para colocar os resíduos da Problema 1.
- Utilize o **recipiente** etiquetado como "**Organic Waste**" para colocar os resíduos da Problema 3.
- Poderá pedir a **substituição** de reagentes e qualquer material apenas uma vez. Nas seguintes será apenado com **menos 1 ponto** dos 40 pontos da prova prática.
- A prova oficial deste exame em Inglês está disponível. Se você necessitar de algum esclarecimento pode solicitá-la.

Nome:

Código:

Equipamento

| Na bancada | Para uso comum no laboratório |
|----------------------------|---|
| Pisseta de 500 mL com água | Potes de água destilada para encher o pisseta |
| Óculos de segurança | Luvas de Látex (solicite o tamanho apropriado) |
| Lápis, régua e marcador | Recipiente para "Aqueous Waste" para a Problema 1 |
| Barra magnética | Recipiente para "Organic Waste" para Problema 3 |
| | Recipientes para vidro quebrado e capilares |

| Parte 1 |
|---|
| Na bancada |
| Pipetas (3) 1, 10 e 25 mL |
| Funis(2), plástico |
| Buretas (2) de 50 mL, no respectivo suporte e garra |
| Numa caixa dentro do armário |
| Erlenmeyer (2), 250 mL |
| Pera de borracha (1) |

| Parte 2 | |
|---|---|
| Na bancada | |
| Montado | Tubo graduado (as marcas indicam volume em mL) |
| | Tubo Schlenk de 50 mL com torneira, septo e barra magnética |
| | Mangueira branca que liga o tubo graduado ao tubo Schlenk e ao funil cônico |
| Numa caixa dentro do armário | |
| Funil de vidro (1) | |
| Cronômetro (1), solicite ao supervisor instruções sobre a sua utilização. | |
| Seringa de 2.0 mL e agulha (1) | |

| Parte 3 |
|--|
| Na bancada |
| Pipeta (1), 2 mL |
| Proveta de 250 mL (1) |
| Suporte com uma coluna de cromatografia e respectiva rolha de vidro em (1) |
| Numa caixa dentro do armário |
| Placas de TLC (2) TLC1 e TLC2 dentro de um saco de plástico com zipper |
| Câmara de cromatografia (1) |
| Capilares (6) |
| Erlenmeyers: (3)100 mL, (1) 250 mL |
| Proveta de 50 mL (1) |
| Balão volumétrico de 10 mL (1) |
| Cubetas de UV-vis de plástico (2), com caminho óptico de 1,0 cm |
| Pera ligada por um tubo a adaptador para aplicar pressão (1) e clip de segurança (1) |
| Seringa de 2.0 mL e agulha (2) |
| Pipetas de Pasteur (6) e tetina (chupeta) |
| Pinça (1) |

Nome:

Código:

Reagentes

| | | Frase R | Frase S |
|---------|--|-------------------------------|------------------------------|
| Parte 1 | Solução desconhecida “ Unknown solution ” 100 mL | 36 38 | 26 37 39 |
| | Tubos de Eppendorf com “ Dextrin ” (3) num saco de plástico fechado | | |
| | Indicador “ Dichlorofluorescein ” | 36 37 38 | 26 36 |
| | Solução de AgNO₃ ; 0,1 M*; 100 mL | 8 22 34 50 53 | 26 45 |
| | EDTA ; 0,01 M*; 100 mL | 36 | 26 |
| | Solução tampão “ pH 10 buffer ” (NH₃/NH₄Cl), 5 mL | 10 23 24 34 50 | 9 16 26 33 36 37 39 45 61 |
| | Indicador “ EBT ” | 36 37 38 | 26 |
| Parte 2 | Solução “ Solution-A ” H₃NBH₃ ; 29,5 mg em 10 mL H ₂ O | 5 | 15 |
| | Solução “ Solution-B ” copolímero de ácido 4-estirenosulfônico e ácido maleico 137,7 mg em 9 mL H ₂ O | 26 | 26 36 |
| | Solução “ Solution-C ” Tetracloropaladato(II) de potássio, K₂[PdCl₄] , 6,7 mg em 1 mL H ₂ O | 36/38 | 26 37/39 |
| | Balão com “ Rxn RB ” 0,50 mmol de 2,3-dibromo-1-ferrocenilpropan-1-ona e barra magnética | | |
| Parte 3 | V1 1,0 mmol trietilamina em 1,0 mL CHCl ₃ | 11 20 21 22 35 38 40 48 | 3 16 26 29 36 37 39 45 |
| | V2 1,0 mmol (<i>R</i>)-1-feniletanamina em 0,5 mL CHCl ₃ | 11 20 21 22 34 35 38 40 48 | 6 26 28 29 36 37 39 45 |
| | SM 2,3-dibromo-1-ferrocenilpropan-1-ona, referência do material de partida para TLC | | |
| | Eluente “ ELUENT ” mistura 3:2 de heptano:acetato de etila, 500 mL | 11 20 22 36 66 67 | 16 23 29 33 |

*O valor exato está indicado na etiqueta do frasco

Nome:

Código:

Frases de Risco e Segurança

- R5 Aquecimento pode causar explosão.
R8 Contato com material combustível pode produzir fogo.
R10 Inflamável.
R11 Altamente inflamável.
R20 Perigoso por inalação.
R21 Perigoso se em contato com a pele.
R22 Perigoso se ingerido
R23 Tóxico por inalação.
R24 Tóxico se em contato com a pele.
R26 Muito tóxico por inalação.
R34 Causa queimaduras.
R35 Causa severas queimaduras.
R36 Irritante para os olhos.
R37 Irritante para o sistema respiratório.
R38 Irritante para a pele.
R40 Evidência limitada de efeito carcinogênico.
R48 Perigo de sérios danos para a saúde por exposição prolongada.
R50 Muito tóxico para organismos aquáticos.
R53 Pode causar efeitos adversos duradouros no ambiente aquático.
R66 Exposição repetidas pode causar secura e rachaduras da pele.
R67 Vapores podem causar enjoo e tontura.
- S3 Manter em local frio.
S9 Manter frasco em local bem ventilado.
S15 Manter longe de calor.
S16 Manter longe de fontes de ignição.
S23 Não inale o vapor.
S26 Em caso de contato com os olhos, lave imediatamente com bastante água e procure o serviço médico.
S29 Não derrame na pia.
S33 Tome medidas de precaução contra descargas estáticas.
S36 Use vestes protetoras adequadas.
S37 Use luvas adequadas
S39 Use proteção para face e olhos.
S45 Em caso de acidente ou se você se sentir mal, procure o serviço médico imediatamente (mostre o rótulo quando possível.)
S61 Evite liberar para o ambiente. Consulte as instruções especiais / folhas de dados de segurança

Problema 1

Análise de misturas de cloretos

A composição de uma solução que contém apenas MgCl_2 e NaCl pode ser determinada por um método de titulação indireta onde se faz uma titulação com precipitação que determina a quantidade total de cloreto presente, acompanhada por uma titulação com formação de complexo que determina a quantidade de íons magnésio. Uma técnica comum de titulação com precipitação usada para determinar a quantidade de íons cloreto presentes é o método de Fajans. Neste procedimento argentimétrico, o nitrato de prata é usado como titulante na precipitação de íons cloreto presentes na solução. O ponto final é detectado com o uso de um indicador de adsorção, tipicamente diclorofluoresceína, um ácido orgânico fraco. Antes do ponto final, as partículas de cloreto de prata estão carregadas negativamente por causa da adsorção de íons cloreto em excesso presentes na solução. Os ânions do indicador são repelidos pela superfície das partículas de cloreto de prata carregadas negativamente dando à solução uma cor amarelo-esverdeada. Entretanto, após o ponto de equivalência, as partículas de cloreto de prata adsorvem íons de prata. Desta maneira uma camada carregada positivamente é formada atraindo os íons diclorofluoresceinato e exibindo uma cor rosa-avermelhada. A dextrina é usada para estabilizar as partículas de cloreto de prata evitando a coagulação.

Por outro lado, a quantidade de íons magnésio presentes na solução pode ser determinada por uma titulação complexométrica com ácido etilenodiaminotetraacético, EDTA. Como um ligante hexadentado, EDTA forma quelatos com todos os íons metálicos, exceto com os alcalinos, numa razão de 1:1 independentemente da carga do cátion. "Eriochrome Black T" (EBT) é um indicador comum usado nas titulações com EDTA. Quando o $\text{pH} > 7,00$ o EBT impõe uma cor azul à solução na ausência de íons metálicos e forma uma cor vermelha quando coordenado com os íons metálicos.

Neste experimento, será determinado o teor de cloreto de uma solução que contém MgCl_2 e NaCl usando o método de Fajans. A concentração de íons magnésio será determinada por uma titulação com EDTA.

Uma solução de 100 mL preparada pela dissolução de MgCl_2 e NaCl em água é fornecida como amostra desconhecida (**unknown sample**). O objetivo é determinar a concentração de MgCl_2 e NaCl em g/100 mL.

A. Determinação de cloreto total pelo Método de Fajans

1. Usando uma pipeta de 10 mL, transfira uma alíquota de 10,0 mL do frasco rotulado como **unknown solution** para o Erlenmeyer de 250 mL. Complete o volume para aproximadamente 100 mL, adicionando água destilada.

Nome:

Código:

2. Pegue um dos tubos de Eppendorf fornecido em saco plástico com zipper rotulado como **dextrin** e transfira todo o seu conteúdo para o Erlenmeyer.
3. Adicione 5 gotas de solução de indicador diclorofluoresceína.
4. Anote a exata concentração da solução padrão de AgNO_3 .
5. Encha uma das buretas com a solução padrão de AgNO_3 .
6. Titule a solução desconhecida até toda a solução ficar rosa-avermelhada.
7. Anote o volume de AgNO_3 usado, em mL.
8. Use o mesmo Erlenmeyer, quando repetir a titulação. Antes disso, despeje o conteúdo do Erlenmeyer no frasco rotulado com "**Aqueous Waste** container" e lave-o duas vezes com água destilada.

B. Determinação de Mg^{2+} por titulação direta com EDTA

1. Encha a segunda bureta com a solução padrão de EDTA.
2. Anote a exata concentração de EDTA na solução padrão.
3. Usando uma pipeta de 25 mL, transfira uma alíquota 25,0 mL da solução desconhecida (**unknown solution**) para um Erlenmeyer 250 mL. Complete o volume para aproximadamente 100 mL adicionando água destilada.
4. Usando uma pipeta de 1 mL, adicione 1,0 mL do tampão (**buffer**) de pH 10.
5. Adicione 3-4 gotas da solução de indicador EBT.
6. Titule a solução desconhecida com a solução padrão de EDTA até a cor mudar de vermelho para azul.
7. Registre o volume de solução de EDTA usada, em mL.
8. Use o mesmo Erlenmeyer quando repetir a titulação. Antes disso, despeje o conteúdo do Erlenmeyer no frasco rotulado com "**Aqueous Waste** container" e lave-o duas vezes com água destilada.

Tratamento de dados

1. Determine a quantidade íons Cl^- em milimols, em 100 mL de solução desconhecida (**unknown solution**).
2. Determine a quantidade íons Mg^{2+} em milimols, em 100 mL de solução desconhecida (**unknown solution**).
3. Calcule a concentração de MgCl_2 e NaCl na solução desconhecida (**unknown solution**), em g/100 mL.

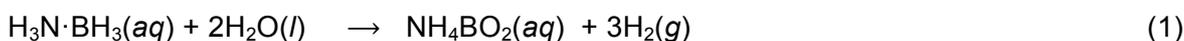
Nome:

Código:

Problema 2

Geração de hidrogênio a partir de amônia-borano

Hidrogênio é considerado como uma fonte de energia limpa e pouco agressiva ao meio ambiente e caminha para se tornar a energia sustentável do futuro. Uma estocagem segura e efetiva de hidrogênio é a chave para a economia de hidrogênio. Dentre os hidretos químicos, considerados como um potente material para estocagem de hidrogênio sólido, a amônia-borano ($\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) tem despertado uma grande atenção, devido ao seu alto conteúdo de hidrogênio e estabilidade nas condições de operação de células combustíveis. Sob hidrólise, amônia-borano pode liberar hidrogênio, Equação 1:



Soluções aquosas de amônia borano são estáveis e sua hidrólise ocorre somente na presença de um catalisador adequado. Recentes estudos mostraram que *nanoclusters* de paládio(0) estabilizados por polímeros solúveis em água são catalisadores altamente ativos na hidrólise de amônia-borano. *Nanoclusters* de paládio(0) são gerados *in situ* pela redução de tetracloropaladato(II) de potássio com amônia-borano na presença de copolímero de ácido 4-estireno sulfônico e ácido maleico.

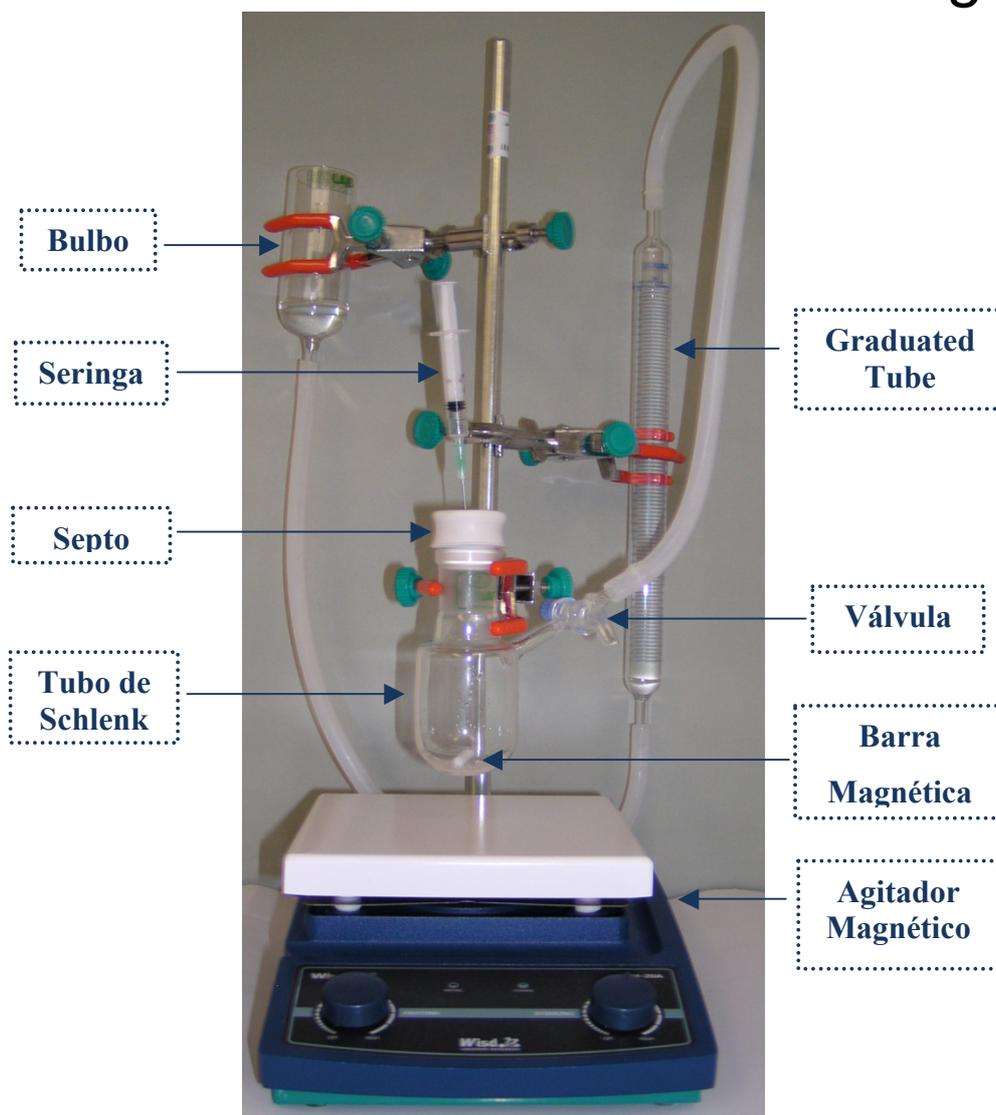
Neste experimento, a hidrólise catalítica de amônia-borano será realizada com tetracloropaladato(II) de potássio em uma solução contendo copolímero de ácido 4-estireno sulfônico e ácido maleico. O tetracloropaladato(II) de potássio será usado como pré-catalizador, o qual será reduzido por amônia-borano formando *nanoclusters* de paládio(0), estabilizados pelo copolímero de ácido 4-estireno sulfônico e ácido maleico. Estes *nanoclusters* catalisarão a hidrólise de amônia-borano.

I. Verificação do Sistema Experimental

1. Verifique se o sistema experimental, mostrado abaixo, está fixo no suporte, se o tubo graduado está conectado ao tubo de Schlenk pela mangueira de plástico e se a barra magnética está dentro do tudo de Schlenk.
2. O septo deve estar fora e a válvula deve estar aberta.
3. Acerte a altura do bulbo para ajustar em zero o nível da água no tubo graduado.
4. Feche a válvula no tubo de Schlenk.

Nome:

Código:



Sistema Experimental

II. Hidrólise de amônia-borano

A. Na ausência de catalisador

1. Usando o funil, transfira todo o conteúdo da solução de amônia-borano contida no frasco (**Solution-A**) para o tubo de Schlenk.
2. Adicione a solução de polímero contida no frasco (**Solution-B**) para o tubo de Schlenk através do funil.
3. Feche o tubo de Schlenk com o septo, ajuste a agitação em 600 rpm (como marcado no agitador), e abra a válvula conectada ao tubo graduado. Registre o nível da água no tempo zero como V_0 . Acione o cronômetro.
4. A cada minuto, leia o volume total de gás produzido e escreva na tabela dada na folha de respostas. Faça isto por 10 minutos. Pare o cronômetro.

Nome:

Código:

B. Na presença de catalisador

1. Enquanto agita, transfira todo o conteúdo da solução de tetracloropaladato(II) de potássio contida no frasco (**Solution-C**) para o tubo de Schlenk, injetando através do septo com a seringa de 2.0 mL. Mantenha a seringa inserida no septo durante todo o experimento. Acione o cronômetro.
2. A cada minuto, leia o volume total de gás produzido e escreva o valor na tabela dada na folha de respostas. Faça isto por 10 minutos. Pare o cronômetro.

Tratamento de dados

A. Reação de amônia-borano sem catalisador

1. Plote o volume de gás registrado versus tempo no Gráfico 1.
2. Anote o volume de gas produzido como $V_{\text{sem-catalisador}}$.

B. Reação de amônia-borano com catalisador

1. Plote o volume de gás registrado *versus* tempo no Gráfico 2.
2. Calcule o número máximo de mols e o volume máximo (mL) de gás hidrogênio que seria produzido teoricamente a partir da hidrólise de 29,5 mg amônia-borane com pureza de 97% m/m a 25 °C. A pressão atmosférica é de 690 torr.
3. Calcule a velocidade de geração de hidrogênio em seu experimento
 - i) em mL H₂/ min.
 - ii) em mmol H₂/ min, assumindo que a temperatura é de 25 °C. A pressão atmosférica é de 690 torr.
4. Calcule a velocidade de produção de hidrogênio por mol de paládio em (mol H₂)·(mol Pd)⁻¹·(min)⁻¹ em seu experimento. A pureza do tetracloropaladato(II) de potássio é 98% m/m.

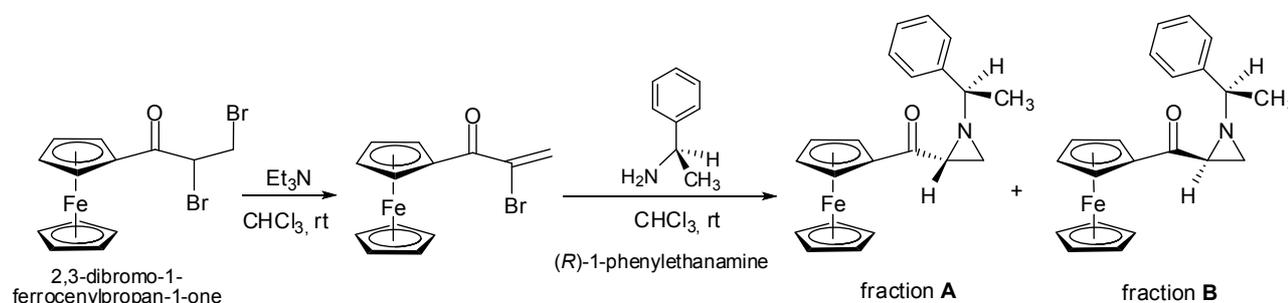
Nome:

Código:

Parte 3

Síntese, purificação e separação de uma mistura diastereomérica

A natureza tem muitos compostos enantiomérica e diastereomericamente puros, como por exemplo açúcares, aminoácidos, esteróides, etc. Alguns destes compostos são biologicamente ativos e usados em medicamentos. Consequentemente a síntese orgânica assimétrica é muito importante. Um dos métodos usados na síntese assimétrica de compostos orgânicos utiliza catalisadores que contêm metais, nos quais, o metal está coordenado com uma molécula orgânica quiral, designada por ligante quiral. Nesta experiência dois ligantes quirais serão sintetizados.



A. Síntese

1. Com o auxílio da seringa e através do septo transfira a solução de trietilamina contida em **V1**, para o balão de fundo redondo de 10 mL (**Rxn RB**) que contém 0,50 mmol 2,3-dibromo-1-ferrocenilpropan-1-ona.
2. Agite a mistura, colocando a barra magnética a 600 rpm (marcada na placa de agitação), à temperatura ambiente durante 30 minutos.
3. No final dos 30 minutos, transfira através do septo, a solução de (*R*)-1-feniletanamina contida em **V2** para o balão da reação, usando a mesma seringa.
4. Agite a mistura, à temperatura ambiente, durante mais 60 minutos.
5. No final dos 60 minutos desligue a agitação e efetue a análise por cromatografia em camada delgada, TLC. Efetue a análise da seguinte forma:
 - i) Verifique o estado das placas de TLC antes de usá-las. As placas estragadas serão substituídas sem punição.
 - ii) Desenhe, com o lápis, a linha de aplicação na parte inferior da placa de TLC (Fig. 2.1).
 - iii) Aplique o material de partida contido no frasco etiquetado como **SM**, duas vezes no lado esquerdo da linha de aplicação e duas vezes no meio da linha. Na mesma placa aplique, uma vez na parte direita da linha de aplicação e outra no meio da linha, a mistura reacional (**RM**) retirada do balão da reação. Faça como mostrado na Figura 2.1 e usando diferentes capilares para cada amostra.

Nome:

Código:

- iv) Elua a placa de TLC na câmara de eluição, usando o eluente fornecido. Marque com o lápis a linha do "front" do solvente.
- v) Quando a placa de TLC estiver seca, coloque-a no saco de plástico com zipper, etiquetado **TLC1**.

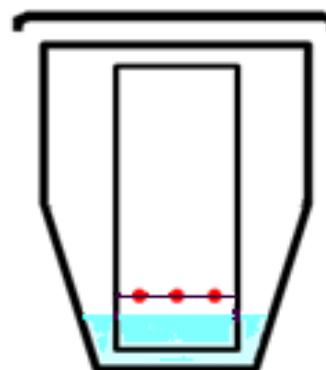
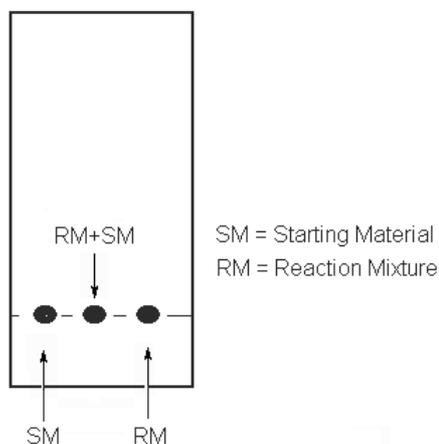


Fig. 2.2 Placa de TLC colocada na cuba de eluição.

Figure 2.1. Placa de TLC

B. Coluna de Cromatografia

1. Retire a rolha, abra a torneira e deixe o eluente correr até atingir o topo da sílica gel.
2. Feche a torneira e usando uma pipeta de Pasteur aplique a mistura reacional (Fig. 2.3).

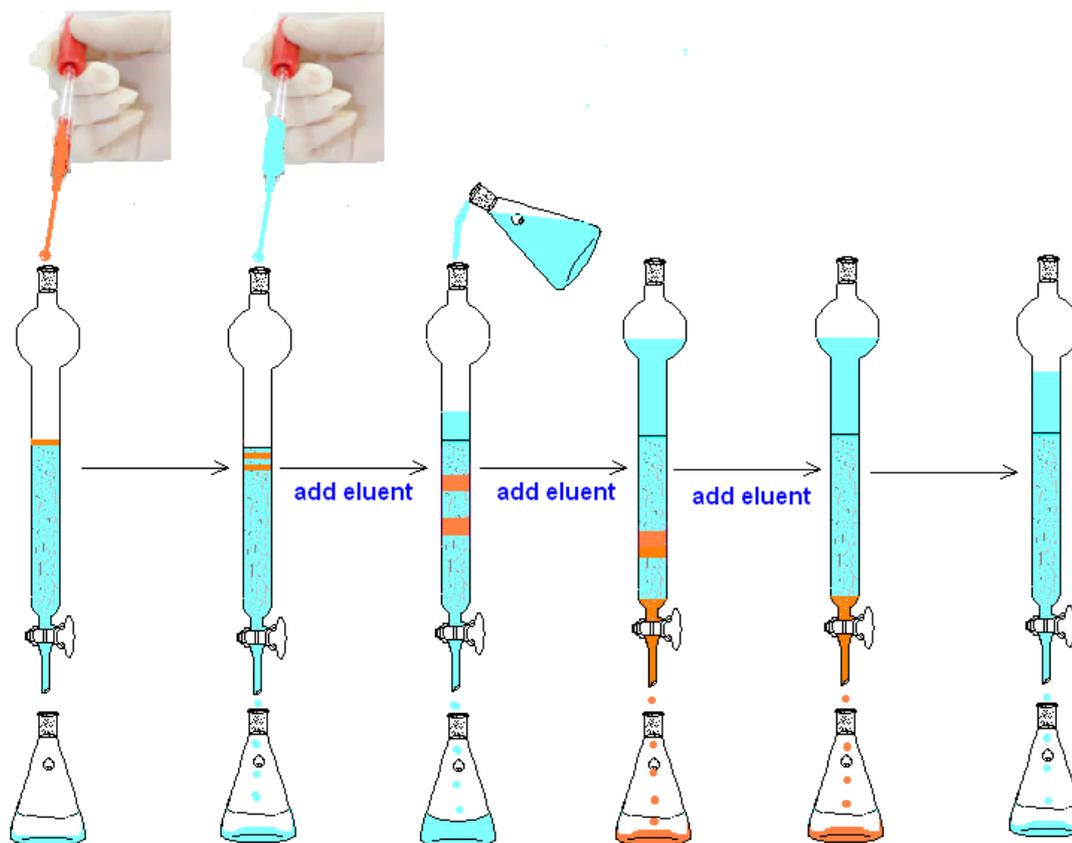


Figura 2.3. Coluna *Flash* de cromatografia

3. Lave o balão da reação com 0,5 mL de eluente retirados do frasco rotulado “**ELUENT**”. Utilize uma seringa limpa para isso. Utilize a mesma pipeta de Pasteur para aplicar esta solução de lavagem no topo da coluna.
4. Abra a torneira da coluna e deixe o solvente correr até atingir o topo da sílica gel.
5. Feche a torneira e adicione com uma pipeta de Pasteur 1,0 mL de eluente. Abra a torneira. Quando o eluente estiver no topo da sílica, adicione lentamente 2 a 3 mL de eluente sem fechar a torneira.
6. Encha a coluna com mais eluente. **ATENÇÃO: Seja cuidadoso ao adicionar o eluente de forma a não perturbar o topo da coluna de sílica gel.**
7. De forma a acelerar a purificação, aplique um pouco de pressão no topo da coluna, usando para o efeito o adaptador com a pera. **ATENÇÃO: Seja cuidadoso ao aplicar pressão. Adicione eluente de tempos em tempos para evitar que a sílica seque.**
8. Espera-se que duas frações majoritárias sejam recolhidas: as frações **A** e **B**. Coloque no recipiente dos resíduos etiquetados “**Organic Waste**”, o que for eluído antes da fração **A** e entre as frações **A** e **B**.
9. Recolha a primeira fração majoritária num Erlenmeyer de 100 mL e identifique-a como fração **A**.
10. Recolha a segunda fração majoritária num Erlenmeyer de 250 mL e identifique-a como fração **B**.
11. Depois de recolher a fração **B**, termine a eluição fechando a torneira.

C. Análise

1. Use a segunda placa de TLC aplicando o material de partida (**SM**) duas vezes no lado esquerdo da linha de aplicação, a fração **A** duas vezes no meio da linha e a fração **B**, cinco vezes no lado direito da linha. Após a eluição e a secagem da placa de TLC coloque-a no saco de plástico com zipper, etiquetado com **TLC2**.
2. Meça o volume da fração **A** recolhido usando a proveta de 50 mL e escreva esse volume na folha de respostas.
3. Meça o volume da fração **B** recolhido usando a proveta de 250 mL e escreva esse volume na folha de respostas.
4. Usando a pipeta de 2 mL transfira 2,0 mL da fração **A** para o balão volumétrico de 10 mL e complete o volume até 10 mL por adição de eluente. Agite a solução preparada e encha usando uma pipeta de Pasteur encha uma cubeta de UV-visível (pelo menos $\frac{3}{4}$ do seu volume total). Peça ao supervisor que determine a absorbância, a 450 nm, usando um espectrofotômetro e escreva o valor obtido na folha de respostas.
5. Com a fração **B** (não é necessária diluição), encha, usando uma pipeta de Pasteur, a outra cubeta de UV-visível (pelo menos $\frac{3}{4}$ do seu volume total). Peça ao supervisor que determine a absorbância, a 450, nm usando um espectrofotômetro e escreva o valor obtido na folha de respostas.

Nome:

Código:

Tratamento dos dados

1. Desenhe o resultado da placa TLC1 na folha de respostas.
2. Desenhe o resultado da placa TLC2 na folha de respostas.
3. Calcule e escreva os valores de R_f das manchas (fração **A**, fração **B** e material de partida **SM**) usando a placa de TLC2.
4. O coeficiente de extinção molar, ϵ , a 450 nm é: $404 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para **A** e $400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ para **B**. Calcule:
 - i) Tendo em conta a quantidade de material de partida calcule o rendimento da fração **A**.
 - ii) Tendo em conta a quantidade de material de partida calcule o rendimento da fração **B**.