

Durante todo o tempo em que estiver no laboratório, você deve usar óculos de segurança, ou seus próprios óculos se eles tiverem sido aprovados, e use a pêra ou outro objeto similar para encher a pipeta (não use a boca). Você receberá somente **UMA ADVERTÊNCIA** do supervisor do laboratório se retirar os óculos ou pipetar com a boca.

Uma segunda infração será considerada uma falta grave incompatível com a continuidade do trabalho, e você será expulso do laboratório com a nota ZERO no exame experimental.

Não hesite em perguntar ao demonstrador se você tem alguma dúvida referente à segurança.

- Por gentileza, leia cuidadosamente o texto de cada problema experimental. **Leia o que é pedido e a forma de resposta solicitada** antes de você iniciar o trabalho experimental.
- Escreva seu nome e seu código de estudante (recebido no registro) e (indicado no seu local de trabalho) em cada folha de resposta.
- Você tem 5 horas para completar todo o trabalho experimental, e registre todos os seus resultados nas folhas de resposta. Em algumas etapas você deve solicitar a assinatura do demonstrador antes de prosseguir a etapa seguinte. Você deve para seu trabalho imediatamente quando o comando de PARAR (**STOP**) for dado. O atraso em fazer isto dentro de 3 minutos levará ao cancelamento do problema e resultará na nota ZERO para este trabalho.
- Todos os resultados devem ser escritos em locais apropriados das folhas de resposta. Qualquer coisa escrita for a destes locais, não será considerado. Não escreva nada nas costas da folha de resposta. Se você necessitar de folhas adicionais ou substituir a folha fornecida, solicite-a ao supervisor. .
- Quando você tiver terminado o exame, deve colocar todos os papeis dentro do envelope fornecido, então, você deve fechar o envelope e apresenta-lo ao seu demonstrador com sua assinatura. Somente papeis no envelope fechado serão considerados para correção.
- Não deixe a sala de exame até que seja autorizado a fazê-lo. O recibo de seu envelope lhe deve ser fornecido quando sair da sala.
- Use somente caneta e calculadoras fornecidas. .
- Use somente água destilada e utilize as lixeiras apropriadas para descartar os reagentes e outros materiais destinados ao lixo. .
- O número de algarismos significativos nas respostas numéricas devem estar em conformidade com as regras de determinação do erro experimental. A incapacidade de fazer estes cálculos de algarismos significativos resultará em perda de pontos, mesmo que a técnica experimental esteja perfeita.

Laboratory Task I

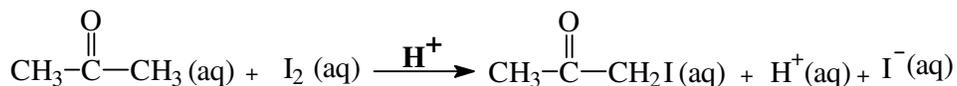
- Este exame prático contém dois envelopes. O primeiro dos envelopes ha 7 páginas referentes aos Problemas I e II e 6 paginas de folhas de resposta. O segundo envelope contém 2 paginas da folha de resposta e 2 paginas de espectro.
- Reagentes e/ou materiais de laboratório podem ser solicitados se você quebrou ou estragou o material. A penalidade para cada solicitação será a perda de 1 ponto.
-
- A versão original da prova, em inglês, pode ser solicitada se necessitar ver o original.

Não inicie o Problema 2 sem que antes tenha concluído o Problema 1. A parte experimental do Problema de Laboratório 1 pode ser completada em aproximadamente 1 hora 30 min (tempo de cálculos não está incluído).

Problema 1 O Estudo cinético de uma reação entre acetona e iodo em solução aquosa, catalisada por acido.

INTRODUÇÃO

A reação entre acetona e iodo em solução aquosa é catalisada por H^+ .



Neste experimento, se estuda a cinética de indexação para determinar a lei da velocidade de reação. A equação da perda de $I_{2(aq)}$ pode ser apresentada na seguinte forma

$$\text{Velocidade} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

Onde o íon H^+ é o catalisador.

Com o intuito de determinar a constante de velocidade k e a cinética de ordens x , y e z , a velocidade inicial da reação é medida.

$$\text{Initial rate} = k[CH_3COCH_3]_0^x [I_2]_0^y [H^+]_0^z$$

Onde $[]_0$ são as concentrações iniciais de acetona, I_2 e H^+ , respectivamente.

Se as velocidades iniciais são medidas em varias concentrações de reagentes então a ordem com respeito a cada reagente pode ser obtida.

A velocidade inicial é obtida na medida do decréscimo da concentração de $I_{2(aq)}$ apos um pequeno intervalo de tempo (7.0 min. neste experimento) apos o inicio da reação. Solução de acetato de sódio aquoso é adicionada para parar a reação apos 7 minutos. O íon acetato reage imediatamente com o H^+ para produzir acido acético e **assim** reduzindo a concentração de H^+ . A reação é então paralisada até que nenhum catalisador esteja presente.

Laboratory Task I

Desde que a reação não venha a parar totalmente, a solução **deve ser imediatamente titulada com adição de solução de acetato de sódio.**

O iodo I_2 (aq) restante é determinado por titulação com tiosulfato de sódio, $Na_2S_2O_3$. Como o ponto final da titulação se aproxima, adiciona-se o indicador de amido e a titulação continua até a cor azul desaparecer.

Laboratory Task II

Equipamentos

1.	Frasco de vidro esmerilhado de 250 mL	5
2.	Frasco Erlenmeyer 125 mL	3
3.	Bureta 25 mL	1
4.	Pipeta 5 mL	4
5.	Pipeta 10 mL	3
6.	Pro-pipeta com ponta	1
7.	Beaker 100 mL	1
8.	Beaker 50 mL	3
9.	Beaker 250 mL (labeled waste disposal)	1
10.	Cilindro graduado 10 mL	1
11.	Garrafa de lavagem (pisseta) 500 mL	1
12.	Cronômetro	1
13.	Caneta	1
14.	Etiquetas	1

Reagentes

1.	Solução aquosa de iodo (0,4 M de KI)	80 mL
2.	0,100 M aq. HCl	50 mL
3.	0,50 M aq. CH ₃ COONa	80 mL
4.	Solução padrão 0,02xxx M Na ₂ S ₂ O ₃ (aq)	200 mL
	(a exata concentração será dada no início do Experimento 1)	
5.	Acetona aquosa (50% por volume)	50 mL
	(densidade da acetona pura 0,787 g/mL, PM. = 58.08)	
6.	Indicador de amido	7 mL

Modo de operação do Cronômetro

A = Botão de Modo (botão direito)

B = Botão de iniciar/parar (direito superior)

C = Botão desmanchar/Limpar (esquerdo superior)

O Modo já está ajustado. **Não toque no botão A.**

1. Confira se o mostrador indica 0,00⁰⁰. Senão, chame o demonstrador.
2. Para iniciar, pressione **B**.
3. Para parar, pressione **B**.
4. Para limpar, pressione **C**.

Procedimento

A. Padronização da solução de iodo

1. Pipete 5,00 mL de solução aquosa de iodo em um Erlenmeyer limpo de 125 mL.
2. Adicione 10 mL de água destilada usando o cilindro graduado.
Titule o iodo com a solução padrão de tiosulfato de sódio 0,02xxx M até a cor da solução ficar amarelo claro.
4. Adicione 3 - 4 gotas de solução de amido e continue a titulação até a cor azul desaparecer.
5. Anote na folha de resposta os valores de volumes inicial e final da solução de tiosulfato e o volume utilizado.
6. Repita a titulação se for necessário (eu sugiro três vezes) (Etapas 1 a 5)
7. Escreva o título do volume, para efeito de cálculos, na folha de respostas.

8. Calcule a concentração de iodo.

B. Um estudo cinético de uma reação entre acetona e iodo em solução aquosa, catalisada por ácido.

1. Etiquete os frascos esmerilhados da seguinte forma: Frasco I, II, III e IV.
2. Para cada respectivo frasco adicione os seguintes volumes de água destilada, ácido clorídrico 0,100 M e acetona 50% :
Feche cada frasco imediatamente após a adição das soluções.

Frasco No.	Volume (mL)		
	água	HCl 0,100 M	acetona 50%
I	5,00	5,00	5,00
II	0,0	5,00	5,00
III	0,0	5,00	10,00
IV	0,0	10,00	5,00

3. Medir 10 mL de CH_3COONa (aq.) 0,50 M em um cilindro graduado .
4. Acerte o cronômetro com o mostrador em 0,00⁰⁰ .
5. Pipete **5,00 mL** de solução de iodo no **Frasco esmerilhado No. I.**
Inicie o cronômetro assim que a **primeira gota de solução de iodo for adicionada.**
6. Feche o frasco e agite (rodando) continuamente.
7. Um pouco antes de 7.0 min, remova a tampa, aos **7,0 min**, imediatamente transfira 10 mL da solução de acetato de sódio (da etapa 3) no frasco de reação. **Agite bem.**
8. Titule o iodo que restou com solução padrão de tiosulfato .
9. Anote o volume da solução de tiosulfato.
10. Repita as etapas acima (etapas 3 a 9) para os Frascos II, III e IV, mas adicione, na etapa 5 a solução de I_2 (aq) para cada frasco indicado:

(Meu garoto, onde tem ponto considere virgula. O dia está amanhecendo Não vai dar tempo de mudar tudo. Sergio)

Frasco II: 10,00 mL I_2 solução
Frasco III: 5,00 mL I_2 solução
Frasco IV: 5,00 mL I_2 solução

Cálculos

- B-1. Calcule as concentrações iniciais (M) das soluções de iodo, acetona e HCl nos Frascos I to IV, assumindo que os volumes são aditivos.
- B-2. Calcule as concentrações de iodo (M) que restou nos Frascos I a IV aos 7.0 minutos.
- B-3. Calcule a velocidade inicial da reação para os Frascos I a IV em M s^{-1} .
- B-4. A velocidade da reação tem a forma

$$\text{velocidade} = - \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x [\text{I}_2]^y [\text{H}^+]^z$$

Calcule as ordens de reação x , y e z das velocidades iniciais e a concentração inicial de acetona, iodo e HCl. Os valores de x , y e z poderiam ser bem arredondados para o mais próximo inteiro e completado na folha de resposta. Escreva a equação da velocidade ou lei da velocidade.

B-5. Calcule a constante de velocidade, k , para os Frascos I a IV com a unidade apropriada

B-6. Calcular o valor médio da constante de velocidade.

Isolamento e Identificação de um Óleo Essencial de Fonte Natural

Neste experimento, você fará uma destilação por vapor e determinará as estruturas dos principais óleos (**S**) de uma dada fonte e um produto de sua conversão química (desconhecido **Y**).

Para determinar as estruturas, você terá que utilizar análise quantitativa orgânica para identificar grupos funcionais presentes nos compostos usando os reagentes em sua bancada. Somente serão fornecidos os dados de NMR após a prova do grupo funcional ser completada.

Reagentes disponíveis:

Amostra (1 g em um frasco)

Desconhecido **Y** (em um frasco)

Na_2SO_4 anidro (no frasco de plástico)

Diclorometano

solução de nitrato cérico amoniacal

2,4-Dinitrofenilhidrazina (denominada como 2,4-DNP)

NH_3 aq. 2%

AgNO_3 aq. 5%

HCl aq. 5%

NaOH aq. 5%

NaHCO_3 aq. 5%

FeCl_3 em EtOH 1%

KMnO_4 aq. 0.2% Decolorido com grupos funcionais facilmente oxidados.

Acetona (para lavagem)

Equipamentos e vidrarias

1. Kit em Microscala	1 set
2. Balão de fundo redondo, 25 mL	1
3. Chapa aquecimento/agitação/garras	1 set
4. Banho de areia	1
5. Beaker (250 mL)	1
6. Tubos de ensaio	16
7. Estante dos tubos	1
8. Pipeta Pasteur	8
9. Bulbo de borracha	1
10. Microespatula	1
11. Tubo de borracha (1 m)	2
12. Termometro	2
13. Anel de madeira	2
14. Caixa de lenços-papel	1

Laboratory Task II

- | | |
|--|--------|
| 15. Caixa com algodão e pedaços de papel | 1 set |
| 16. Luvas de algodão | 1 pair |
| 17. Frasco (para diclorometano recuperado) | 1 |
| 18. Bastão de madeira | 1 |
| 19. Gelo (no depósito em cada lab) | |

Procedimento:

Aparelhagem. Montar um aparelho de destilação (como mostrado no diagrama I), utilizando um frasco de destilação de fundo redondo com capacidade de 25 ml e um balão de fundo redondo de 10 ml para recolher o destilado. Aqueça o banho de areia aproximadamente 150 °C antes de proceder a próxima etapa.

Destilação por Vapor Simplificada: Misture 1 g da amostra com 15 ml de água no balão de fundo redondo de 25 ml e deixe a amostra mergulhada na água durante cerca de 10 minutos antes da destilação. Não se esqueça de colocar em uma barra magnética, circule a água no condensador e ligue o motor de agitação, aqueça a mistura (a temperatura do banho de areia não deve ser inferior a 170 °C) para fornecer uma taxa constante de destilação. Pelo menos 5 ml de destilado deve ser recolhido. A placa de aquecimento deve ser desligada após a destilação concluída. Desmontar o aparelho e lavar o condensador com acetona. **Tenha certeza de que o condensador está seco antes de usar na próxima etapa.**

(Diagrama 1)

Q.1) Mostre o destilado para o seu instrutor e pedir a sua assinatura em sua folha de resposta antes de prosseguir para a próxima etapa.

Extração do Óleo Essencial: Transfira o destilado para um tubo de 15 ml ajustado para a centrífuga e adicione 1 ml de diclorometano para extrair o destilado. Feche firmemente o tubo e agite vigorosamente, refrigerar no gelo. Espere que as camadas se separem. Usando uma pipeta Pasteur, transfira a camada de diclorometano para o tubo de ensaio de 10 mL. Repita esta extração com diclorometano fresco 1 ml duas vezes e combine com a primeira extração.

Secagem: seque o extrato diclorometano, acrescentando Na_2SO_4 anidro e agite, ocasionalmente, durante 10 minutos.

Evaporação: Ponha uma pequena quantidade de algodão (usar um bastão de madeira para apertar levemente) em uma pipeta Pasteur e transfira a camada orgânica para um frasco cônico seco de 5 ml. Utilize aproximadamente 1 ml de diclorometano limpo para lavar Na_2SO_4 , use a pipeta Pasteur com o algodão seco, depois transfira para o frasco-ampola. Tenha cuidado para não deixar passar Na_2SO_4 para o frasco-ampola. Use a cabeça de destilação Hickman e condensador seco (ver esquema 2) para destilar o diclorometano a partir da solução até que o volume fique reduzido para 1 ml. Com uma pipeta Pasteur ou uma seringa, descarte o diclorometano destilado obtido da cabeça Hickman para um frasco (para diclorometano recuperado) e mantenha o resíduo para a análise dos grupos funcionais.

(veja Diagrama 2)

Análise dos Grupos Funcionais: Realizar a análise do grupo funcional do resíduo da solução (1 mL), utilizando os adequados reagentes de sua bancada. (Nota: diclorometano é imiscível com a água.)

Reagente de Tollen: acrescentar 1 gota de sol. aq. 5% de AgNO_3 em um pequeno tubo seguido por 1 gota de NaOH 5% aq., aparecerá precipitado castanho. Adicionar NH_3 2% aq para o tubo até todo o precipitado fique dissolvido. A solução está pronta para o teste.

Q.2) Preencha o seu resultado na folha de resposta e indique o(s) grupo(s) funcional(s) presente(s).

Elucidação da estrutura principal do óleo essencial (S): Reação do principal óleo essencial (S) com CH_3I , na presença de K_2CO_3 dá composto X ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$). Oxidação do X dá o desconhecido Y ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$) como o principal produto e CO_2 .

Q.3) Identifique os grupos funcionais do desconhecido Y (fornecidos em um frasco cônico) por meio da utilização dos reagentes em sua bancada e preencha os seus resultados na folha de resposta. Indicar o(s) grupo(s) funcional(is) presente(s).

Tenha sua cópia da **folha de resposta PARTE I (Cópia do Instrutor)** análise do grupo funcional com sua assinatura e peça o espectro $\text{NMR } ^1\text{H}$ e a folha de resposta PARTE II. O espectro $\text{NMR } ^1\text{H}$ será dado apenas quando a análise do grupo funcional for concluída.

Q.4) Desenhar a estrutura que representa o principal componente do óleo essencial (S) que foi destilado a partir da amostra. Atribuir cada um próton a partir do espectro $\text{NMR } ^1\text{H}$ e identifique com números na estrutura desenhada na folha de resposta.

Q.5) Desenhe as estruturas dos compostos X e do desconhecido Y. Atribuir cada próton do desconhecido Y a partir dos espectros $\text{NMR } ^1\text{H}$ espectros da mesma forma que foi feito em Q.4.

