

40th International
Chemistry Olympiad

Exame Prático

15 Julho 2008
Budapeste, Hungria

Instruções

- Este exame é constituído por **10 páginas e 5 folhas de respostas** (8+4 folhas para as tarefas 1 e 2, 2+1 para a tarefa 3).
- Tem **3 horas** para realizar as **Tarefas 1 e 2**. Após este período haverá um curto intervalo, durante o qual os técnicos de laboratório substituem o material e reagentes pelo que deve sair do laboratório. Tem **2 horas** para realizar a **Tarefa 3**.
- Comece só quando a ordem de iniciar (START) for dada. Deve parar imediatamente o que está a fazer sempre que a ordem de parar (STOP) for dada. Um atraso superior a 3 minutos no cumprimento desta ordem origina a anulação deste exame.
- Siga as **regras de segurança** de laboratório estabelecidas. Enquanto está no laboratório deve usar sempre os **óculos de segurança** e utilizar sempre que necessário a **pompete** fornecida. Utilize **luvas** sempre que manusear líquidos orgânicos.
- Receberá **apenas uma chamada de atenção** do supervisor do laboratório se quebrar alguma das regras de segurança. Uma segunda falha implica a anulação deste exame.
- Não hesite em perguntar ao supervisor do laboratório se tiver dúvidas relacionadas com questões de segurança ou se necessitar de sair.
- Utilize apenas a caneta e a máquina de calcular fornecidas.
- Escreva o **nome e complete o seu código em cada folha de respostas**. Não separe as folhas.
- Todos os resultados devem ser escritos nos espaços apropriados existentes nas folhas de respostas. Qualquer coisa escrita fora desses espaços não será corrigida. Utilize a parte de trás das folhas de teste como folhas de rascunho.
- Necessitará de reutilizar algum do material de vidro durante o exame. Lave-o cuidadosamente na pia mais próxima.
- Utilize os frascos de desperdícios (**waste containers**), que se encontram numa das hottes, para os resíduos orgânicos líquidos da Tarefa 1 e para todos os resíduos líquidos da Tarefa 3.
- Siga as regras de utilização de **algarismos significativos** nas respostas efectuadas. O não cumprimento destas regras será penalizado mesmo que a técnica experimental tenha sido efectuada sem falhas.
- Em princípio produtos químicos e material de laboratório **não serão substituídos ou repostos**. Será permitida sem penalização apenas uma substituição de material ou reposição de reagente. As seguintes reposições de reagentes ou substituições de material terão como resultado a **perda de 1 ponto/cada** dos 40 pontos da prova prática.
- Quando terminar o exame, deverá colocar as folhas de resposta no envelope fornecido. **Não feche o envelope**.
- A versão oficial da prova em Inglês estará disponível para consulta. Caso necessite de alguma clarificação pode solicitá-la.

Material de Laboratório

Para uso comum no laboratório:
Placa de aquecimento pré-aquecida a 70 °C localizada na hotte
Pote de água destilada (H ₂ O) para encher o esguicho
Luvas de latex (solicite outras se for alérgico ao latex)
Frascos rotulados de desperdícios para a Tarefa 1 (Task 1/organic liquids) e para a Tarefa 3 (Task 3 /all liquids)
Recipiente para material de vidro partido e capilares (glass waste)
Em cada bancada:
Óculos
Pistola de secagem
Marcador/caneta de acetato
Lápis e régua
Cronómetro - solicite ajuda ao supervisor para o seu funcionamento. (Pode ficar com ele no final)
Pinça
Espátula
Vareta de vidro
Azulejo branco
Pedaços de papel
Esguicho com água destilada
9 Eppendorf em base "esponja"
Placa de TLC num saco de plástico fechado e etiquetado.
Seringa de Plástico (100 cm ³) com um disco filtrante de polipropileno
Pompete
14 pipetas de Pasteur de plástico graduadas
Caixa de Petri marcada com o seu código.
Bureta
Suporte e garra
Pipeta volumétrica de 10 cm ³
2 copos de 400 cm ³
Copo e vidro de relógio contendo papel de filtro
10 capilares
2 provetas graduadas (25 cm ³)
3 frascos Erlenmeyer (200 cm ³)
1 Copo de 250 cm ³
2 Copos de 100 cm ³
1 funil
1 balão volumétrico de 100 cm ³
30 tubos de ensaio num suporte*
Pedaços de papel indicador de pH e escala num saco de plástico*
Pinça de madeira para tubos de ensaio*
2 rolhas para tubos de ensaio*

* apenas fornecido para a execução da Tarefa 3

Reagentes

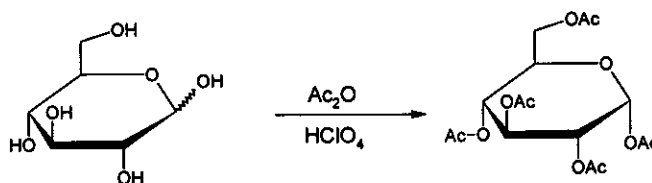
Kits para 4-6 alunos	Frases R	Frases S
Solução de ferroína $0,025 \text{ mol/dm}^3$	52/53	
Solução de difenilamina, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$, 0,2 % em H_2SO_4 conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $0,1 \text{ mol/dm}^3$	32	
Pedras de ebulição (pumice)		
Em cada bancada:		
Pequeno tubo de teste contendo 50 mg de ZnCl_2 anidro (colocado num suporte, identificado com o seu código)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacetato de β -D-glucopiranosose (rotulado como BPAG)		
Recipiente contendo 3,00 g de glucose anidra, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, pré-pesada		
Erlenmeyer com 12 mL de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Frasco com 10 mL de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	10-20/22-34	26-36/37/39-45
Frasco com 15 mL de CH_3COOH	10-35	23-26-45
Frasco com 10 mL de CH_3OH	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
Frasco com 1 mL de solução de HClO_4 a 30 % em CH_3COOH	10-35	26-36/37/39-45
Frasco com 20 mL de acetato de isobutilo – acetato de isoamilo 1:1, rotulado como ELUENT	11-66	16-23-25-33
Frasco pequeno com amostra sólida de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, etiquetado com código	32	22-24/25
200 mL de solução de ZnSO_4 etiquetada com o código e a concentração	52/53	61
Solução de Ce^{4+} $0,05136 \text{ mol/dm}^3$ (80 mL)	36/38	26-36
Solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol/dm}^3$ (200 mL)	35	26-30-45
Soluções amostra para a Tarefa 3 (a serem fornecidas no início da tarefa 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Frases de Segurança e Riscos

Indicação de Riscos Particulares			
1	Explosivo quando seco	33	Perigo de efeitos cumulativos
10	Inflamável	34	Causa queimaduras
11	Altamente Inflamável	35	Causa queimaduras severas
22	Perigoso se ingerido	39	Perigo de efeitos sérios e irreversíveis
32	Em contacto com ácidos concentrados liberta gases muito tóxicos		
Combinações de Riscos Particulares			
20/22	Perigoso se inalado ou ingerido	36/38	Irritante para os olhos e para a pele
23/24/25	Tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido	50/53	Muito tóxico para organismos aquáticos, a longo prazo pode causar efeitos adversos ao ambiente aquático
26/27/28	Muito tóxico por inalação, em contacto com a pele e se ingerido	52/53	Perigoso para organismos aquáticos, a longo prazo pode causar efeitos adversos ao ambiente aquático
Indicações de Precauções de Segurança			
7	Manter o recipiente bem fechado	30	Nunca adicione água a este produto
16	Manter afastado de fontes de ignição – Não fumar	33	Tome medidas de precaução contra descargas estáticas
22	Não respirar o pó	36	Usar roupa de protecção apropriada
23	Não respirar os fumos ou vapores	45	Em caso de acidente ou se não se sentir bem, procure a ajuda médica imediatamente (mostre o rótulo se possível)
25	Evite contacto com os olhos	60	Este material e seu recipiente devem ser descartados como resíduo perigoso
26	Em caso de contacto com os olhos, lave imediatamente com bastante água e procure ajuda médica	61	Evite a libertação para o ambiente.
Combinações de Precauções de Segurança			
24/25	Evite contacto com a pele e com os olhos	36/37/39	Usar roupa de protecção e luvas apropriadas e protecção para os olhos e rosto
36/37	Usar roupa de protecção e luvas apropriadas		

Tarefa 1

Síntese do pentaacetato de α -D-glucopirranose

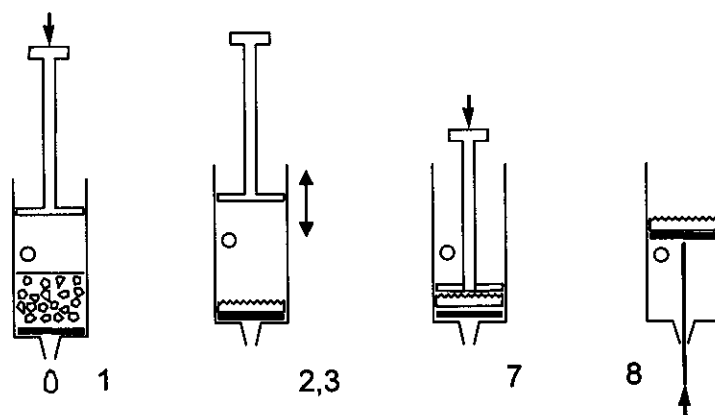


Atenção: Use luvas para manipular o ácido acético e o anidrido acético. Informe o supervisor do Laboratório se ocorrer algum derrame.

Adicione 12 mL de ácido acético puro aos 12 mL de anidrido acético (existente no Erlenmeyer fornecido) misture bem e adicione 3,00 g de glucose (o anidrido acético está em excesso). Adicione, com a pipeta de Pasteur 5 gotas de uma solução a 30% de HClO_4 em ácido acético. Após a adição do catalisador a solução pode aquecer consideravelmente.

Deixe a mistura repousar tapada durante 10 minutos e agite de vez em quando. Colocar a mistura reaccional num copo contendo 100 mL de água. Raspe as paredes e o fundo do copo com a vareta de vidro para que se inicie a cristalização, e deixe a cristalizar durante 10 minutos. Filtrar e lavar o produto 2 vezes com 10 mL de água usando a seringa e o disco filtrante de polipropileno fornecidos.

Filtração com uma seringa de plástico

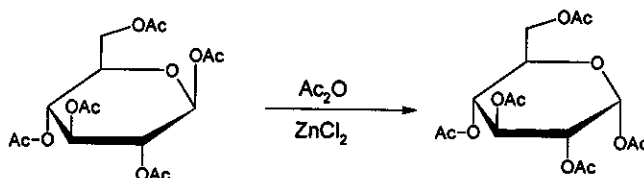


1. Retire o embolo e encha a seringa com a suspensão a ser filtrada. A seringa pode ficar cheia até ao nível do buraco na parede da seringa. Coloque de novo o embolo na seringa.
2. Tape o buraco da parede com o dedo e pressione o embolo até ao nível do buraco.
3. Retire o dedo do buraco da parede e puxe o embolo para trás. Não deve deixar passar ar através do disco filtrante.
4. Repetir as vezes necessárias os passos 2 e 3 até eliminar todo o líquido da seringa.
5. Repetir as vezes necessárias os passos 1 a 4 até que todo o sólido esteja filtrado.
6. Lavar o produto duas vezes com 10 mL de água repetindo os passos de 1-4.

7. Pressione o embudo até ao final, contra o sólido filtrado e aperte bem até todo o líquido sair.
 8. Tapar o buraco da parede e empurre com a ajuda do cabo da espátula, o conjunto disco filtrante, sólido e embudo para fora.
- a) Colocar o seu precipitado na caixa de Petri marcada com o seu código e deixe-a em cima da sua bancada. A organização será responsável pela secagem, pesagem e determinação da pureza.
 - b) Calcular a massa de produto que deveria obter teoricamente em g. [$M(C) = 12 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$]

Síntese do pentaacetato de α -D-glucopiranosose a partir do pentaacetato de β -D-glucopiranosose

Um método alternativo de síntese do pentaacetato de α -D-glucopiranosose utiliza o pentaacetato de β -D-glucopiranosose disponível comercialmente. Nesta experiência irá estudar a cinética da transformação referida usando a cromatografia em camada fina como técnica analítica.



Adicione 1,5 mL de anidrido acético às 50 mg de ZnCl_2 anidro (existente no tubo de teste fornecido). Adicione em seguida 100 mg de pentaacetato de β -D-glucopiranosose pura (BPAG) e agite até dissolver. Retire para um Eppendorf 3 gotas desta mistura, com a pipeta de Pasteur, adicione-lhes 0,5 mL de metanol e guarde-o.

Coloque o tubo de teste no sistema de aquecimento pré-aquecido a 70°C e existente na hotte que lhe está mais próxima. Agite o conteúdo do tubo de teste de vez em quando. Ao fim de 2, 5, 10 e 30 minutos de reacção, retire para um Eppendorf 3 gotas da mistura reaccional, com a pipeta de Pasteur, e adicione-lhes imediatamente 0,5 mL de metanol. Só após a adição do metanol é que a reacção pára.

Aplique na placa de TLC as amostras recolhidas durante o estudo da cinética da reacção. Aplique também os padrões necessários para ajudar a identificação das manchas na placa. Marque as manchas com um lápis e elua a placa usando a mistura acetato de isobutilo/acetato de isoamilo (1:1) como eluente. Após a eluição, aqueça a placa de TLC com a pistola de aquecimento (este procedimento deve ser executado na hotte) para visualizar as manchas (a cor final é estável). Pode solicitar uma segunda placa sem penalização se necessitar de efectuar nova análise por TLC.

- c) Represente o resultado da placa de TLC, após a eluição, na folha de respostas e coloque-a no saco de plástico etiquetado com o seu código.
- d) Interprete os resultados experimentais respondendo às questões que se encontram nas folhas de resposta.

Tarefa 2

Atenção: A pipeta volumétrica apresenta duas marcas de graduação. Encha a pipeta e ajuste o menisco na segunda marca. Para utilizar o volume exacto pare de escoar o líquido quando o menisco atingir a primeira marca. Não deixe escoar todo o líquido.

Quando o hexacianoferrato(II) de potássio, $K_4[Fe(CN)_6]$, é adicionado à solução contendo iões zinco, forma-se imediatamente um precipitado insolúvel. A sua tarefa é encontrar a composição estequiométrica do precipitado sem considerar a água de cristalização.

A reacção de precipitação é quantitativa e muito rápida de tal forma que pode ser usada numa titulação. O ponto final da titulação pode ser detectado usando um indicador de oxidação-redução, contudo é necessário primeiro determinar a concentração da solução de hexacianoferrato(II) de potássio.

Preparação da solução de $K_4[Fe(CN)_6]$ e determinação de sua concentração exacta

Dissolva a amostra de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) existente no Erlenmeyer pequeno e transfira-a quantitativamente para o balão volumétrico de 100,00 mL.

Retire, para um Erlenmeyer, 10,00 mL da solução de hexacianoferrato(II) de potássio preparada. Adicione-lhe 20 mL de ácido sulfúrico 1 mol/dm³ e duas gotas da solução do indicador ferroína. Titule com a solução de Ce^{4+} $0,05136$ mol/dm³. Repita a titulação as vezes necessárias. Cério(IV) é um oxidante forte sob condições ácidas, transformando-se em $Ce(III)$.

- Registe os volumes da solução de Ce^{4+} consumidos.
- Escreva a equação química que traduz a reacção de titulação.
Calcule a massa de sua amostra de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

A reacção entre os iões zinco e o hexacianoferrato(II) de potássio

Meça 10,00 mL da solução de hexacianoferrato(II) e adicione-lhe 20 mL ácido sulfúrico a 1 mol/dm³. Adicione três gotas da solução do indicador (difenilamina) e duas gotas da solução de $K_3[Fe(CN)_6]$. O indicador só funciona se a amostra contiver algum hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titule lentamente com a solução de zinco fornecida. Continue a titulação até o parecimento de uma coloração violeta azulado. Repita a titulação as vezes necessárias.

- Registe os volumes da solução de zinco consumidos.
- Interprete a titulação efectuada respondendo às questões na folha de respostas.
- Determine a fórmula química do precipitado formado.

Tarefa 3

Cuidado: Trabalhe com todas as soluções desconhecidas como se elas fossem tóxicas e corrosivas. Despeje-as no recipiente de resíduos apropriado.

O ar que sai da pistola de secagem atinge temperaturas de 500 °C. Não direcione a corrente de ar para materiais combustíveis ou partes do corpo. Cuidado com a extremidade quente da pistola de secagem.

Coloque sempre um pedaço de pedra de ebulição (pumice) nos líquidos antes de serem aquecidos para evitar ebulição descontrolada. Nunca direcione a boca do tubo de ensaio aquecido para ninguém.

Dispõe de oito soluções aquosas desconhecidas. Cada solução contém apenas 1 composto. Um mesmo ião pode aparecer em mais do que uma solução. Cada composto é constituído por um dos tipos de catião e anião indicados na seguinte lista:

Catiões: H^+ , NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ag^+ , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}

Aniões: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , S^{2-} , HS^- , Cl^- , ClO_4^- , MnO_4^- , Br^- , I^-

Para realizar esta experiência, tem tubos de ensaio, fonte de aquecimento, água destilada e papel de pH. Não são fornecidos reagentes adicionais.

Identifique os compostos contidos nas soluções de amostra fornecidas 1-8. Pode usar a tabela de solubilidade para alguns dos aniões, fornecida na página seguinte. Se não conseguir identificar exactamente um ião, escolha o que considera mais aproximado.

Observações:

As soluções desconhecidas podem conter pequenas impurezas resultantes da exposição ao ar. A concentração de todas as soluções é aproximadamente de 5 % em massa. Desta forma, a formação de precipitado observável será resultante dos componentes maioritários. Nalguns casos a precipitação não ocorre instantaneamente; algumas substâncias podem permanecer em solução durante algum tempo. Não tire conclusões precipitadas, espere 1-2 minutos se necessário. Observe cuidadosamente todos os sinais de reacção.

Tenha em mente que o aquecimento acelera todos os processos, aumenta a solubilidade da maioria das substâncias e pode dar início a reacções que não ocorrem à temperatura ambiente.

Tabelas de Solubilidade a 25 °C

	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Sr ²⁺	Ag ⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻														HR			1.0	↓	↓	↓				↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	↓			↓		↓	↓ (Y)		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↓		↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓ R				HR	↓		0.41 (Y)	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓			0.16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0.21									↓	0.84		↓			↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓		↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (Y)	↓	↓	↓		↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR	↓ (W)	↓ (W)	HR	HR	↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓		HR	↓	↓
ClO ₄ ⁻							2.1																	
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ (Y)						0.98	
I ⁻										R				↓ R			↓ (Y)	1.0					↓ (Y)	↓ (B)

Quadrado em branco: composto solúvel

↓: composto insolúvel

R: reação redox à temperatura ambiente

HR: solúvel à temperatura ambiente. Em solução a quente ocorre uma reação com um efeito observável (não necessariamente com formação de precipitado)

Solubilidades em g (substância) / 100 g de água. Somente valores precisos conhecidos entre 0,1 e 4 são mostrados.

Precipitados cujas cores diferem significativamente das cores de seus íons hidratados: (B) = preto, (P) = roxo/violeta, (W) = branco, ((Y)) = amarelo claro, (Y) = amarelo.

Nome: _____

Código: POR-____

Tarefa 1

10% do total

1a	1b	1c	1d	Tarefa 1
30	2	12	4	48

a) Rendimento do produto da reacção, determinado pela organização:

b) Calcular a massa teórica (g) do produto da reacção.

Massa teórica:

c) Representar o resultado da placa de TLC eluída. Deixe-a depois na bancada para ser avaliada.

Nome: _____

Código: POR-____

d) **Interprete a sua experiência** e escolha a resposta correcta.

A acetilação da glucose é exotérmica.

- a) Sim
- b) Não
- c) Não pode ser decidido com base nesta experiência.

A isomerização do pentaacetato de β -D-glucopirranose pode ser usada para a preparação do pentaacetato de α -D-glucopyranose puro.

- a) Sim
- b) Não
- c) Não pode ser decidido com base nesta experiência.

Nome: _____

Código: POR-____

Tarefa 2

15% do total

2a	2b	2c	2d	2e	Tarefa 2
25	4	25	6	5	65

a) Consumo de Ce^{4+} :

Volume médio consumido (V_1):

b) Equação química que traduz a reacção de titulação:

Cálculo da massa de amostra:

Massa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (m):

Nome: _____

Código: POR-__

c) Consumo de Zinco:

Volume médio consumido (V_2):

d) Assinalar a resposta correcta.

O indicador, difenilamina, muda de cor no ponto final da titulação

- a) porque a concentração de iões Zn^{2+} aumenta.
- b) porque a concentração de iões $[Fe(CN)_6]^{4-}$ diminui.
- c) porque a concentração de iões $[Fe(CN)_6]^{3-}$ aumenta.
- d) porque o indicador deixa de estar na forma de complexo.

Em que forma se encontra o indicador antes do ponto final da titulação?

- a) Oxidada
- b) Reduzida
- c) Complexada com ião metálico

No início da titulação, o potencial de redução do hexacianoferrato(II) -hexacianoferrato(III) é menor do que o potencial de redução do indicador (difenilamina).

- a) Verdadeiro
- b) Falso

e) Determinar a fórmula química do precipitado formado. Apresentar os cálculos e raciocínio efectuados.

Fórmula química do precipitado formado:

Material/reagentes repostos:

Assinatura do estudante:

Supervisor signature:

Nome: _____

Código: POR-____

Tarefa 3

15% do total

Tarefa 3
108

Preencher a tabela quando achar que identificou os iões contituíntes das soluções 1-8.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catião								
Anião								