

40th Olimpiada
Internacional de
Química

Examen Práctico

15 Julio 2008
Budapest, Hungary

Instrucciones

- Este examen consta de **10** páginas y 5 hojas de respuestas. (8+4 para los problemas 1-2, 2+1 para el problema 3).
- Dispones de **3 horas** para completar los **Problemas 1 y 2**. Una vez terminados, deberás salir del laboratorio para un descanso mientras los asistentes cambian el material de vidrio y los reactivos. Después dispondrás de **2 horas** más para realizar el **Problema 3**.
- Puedes comenzar cuando se de la orden de **START**. Debes de parar de trabajar cuando se de la orden **STOP**, al final de cada parte. Un retraso de 3 minutos será suficiente para la anulación del examen.
- Respeta las **reglas de seguridad** dadas en las normas de la IChO. Debes llevar las **gafas** de laboratorio puestas todo el tiempo que estés en el laboratorio, o tus propias gafas, si han sido aprobadas, y debes utilizar la **pera de goma** (succionador) para pipetear. Debes llevar **guantes** para manipular los reactivos orgánicos.
- El supervisor del laboratorio sólo dará **UN AVISO** al que viole una norma de seguridad. En la segunda ocasión, será expulsado del laboratorio y se le asignará un cero en la prueba experimental.
- No dudes preguntar a los asistentes si tienes cualquier duda de seguridad, o si necesitas salir del laboratorio.
- Utiliza solamente la calculadora y el bolígrafo que te han dado.
- Escribe tu **nombre y código** en cada hoja de las Hojas de Respuestas. No separes las hojas.
- Todos los resultados deben ser escritos en las áreas destinadas a resultados en las Hojas de Respuestas. Todo lo que se escriba fuera de estos recuadros, no será tenido en cuenta. Puedes utilizar el reverso de las hojas como papel borrador.
- Necesitarás reutilizar material de vidrio durante el examen. Limpialo cuidadosamente en la pila más próxima.
- Utiliza los **contenedores para basura** etiquetados que están bajo la campana extractora para tirar los líquidos orgánicos del Problema 1 y todos los líquidos del Problema 3.
- El número de **cifras significativas** en las respuestas numéricas debe seguir las reglas de evaluación de errores experimentales. Los fallos tendrán puntos de penalización incluso cuando la técnica experimental sea perfecta.
- No está previsto suministrar productos y material de laboratorio **adicionales**. La primera sustitución está permitida. Las siguientes sustituciones o rellenos conducirán a la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos del examen práctico.
- Cuando termines una parte del examen debes poner tus hojas de respuestas en el sobre que se te ha dado. No cierres el sobre.
- Puedes pedir la versión oficial en inglés de este examen para aclarar dudas.

Aparatos

Para uso común en el lab:
Heating block preadjusted to 70 °C (bloque calentador en la campana extractora)
Distilled water (H ₂ O) in jugs for refill (agua destilada)
Latex gloves (ask for a replacement if allergic to latex) (guantes de látex)
Labeled waste containers for Task 1 (organic liquids) and Task 3 (all liquids) (contenedores de residuos de problemas 1 y 3)
Container for broken glass and capillaries (contenedor para vidrio roto, capilares)
En cada puesto:
Goggles (gafas)
Heat gun (secador de pelo)
Permanent marker (plumón para rotular)
Pencil and ruler (lápiz y regla)
Stopwatch, (cronómetro, puedes preguntar como funciona, puedes quedártelo.)
Tweezers (pinzas)
Spatula (espátula)
Glass rod (varilla de vidrio)
Ceramic tile (azulejo blanco)
Paper tissue (papel absorbente)
Spray bottle with distilled water (fraco lavador con agua destilada)
9 Eppendorf vials in a foam stand (9 viales en una gradilla de plástico)
TLC plate in labeled ziplock bag (placa de cromatografía)
Plastic syringe (100 cm ³) with polypropylene filter disc (jeringa de plástico con disco filtrante como papele de filtro)
Pipette bulb (pera de goma o succionador)
14 graduated plastic Pasteur pipettes (14 pipetas Pasteur graduadas de plástico)
Petri dish with etched competitor code (placa Petri grabada con tu código de alumno)
Burette (bureta)
Stand and clamp (soporte y pinza para bureta)
Pipette (10 cm ³) (pipeta)
2 beakers (400 cm ³) (vasos de precipitados)
Beaker and watchglass lid with filter paper piece for TLC (vaso y vidrio de reloj para hacer la cromatografía)
10 capillaries (capilares)
2 graduated cylinders (25 cm ³) (probetas)
3 Erlenmeyer flasks (200 cm ³) (Erlenmeyer)
Beaker (250 cm ³) (vaso de precipitados)
2 beakers (100 cm ³) (vasos de precipitados)
Funnel (embudo)
Volumetric flask (100 cm ³) (matraz aforado)
30 test tubes in stand* (tubos de ensayos en una gradilla)
Indicator paper pieces and pH scale in ziplock bag* (papel indicador y escala de pH)
Wooden test tube clamp* (pinza de madera para tubo de ensayos)
2 plugs for test tubes* (taponos para tubos de ensayos)

* Solo se le dará cuando comience el problema 3

Reactivos

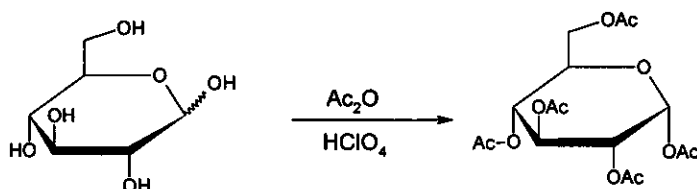
Para cada 4-6 alumnos	R phrases	S phrases
Solución de feroin 0.025 mol/dm ³	52/53	
Solución de difenil amina ((C ₆ H ₅) ₂ NH) al 0.2 % en solución de H ₂ SO ₄ (conc)	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] 0.1 mol/dm ³	32	
Pidrecitas pomes		
Para cada alumno:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo pequeño (en la gradilla de plástico, etiquetado con código)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacetato de la β-D-glucopiranososa (etiquetado como BPAG)		
3.00 g glucose anhidra, C ₆ H ₁₂ O ₆ , previamente pesada en un frasco plástico.		
(CH ₃ CO) ₂ O en un erlenmeyer (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O en un frasco plástico (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH en un frasco plástico (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en un frasco plástico (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ en CH ₃ COOH en un frasco plástico (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 isobutyl acetate – isoamyl acetate en un frasco plástico (20 cm ³), etiquetado como ELUENT	11-66	16-23-25-33
K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O sólido en un erlenmeyer pequeño concódigo.	32	22-24/25
Solución de ZnSO ₄ etiquetada con un código y concentración (200 cm ³)	52/53	61
Solución 0.05136 mol/dm ³ de Ce ⁴⁺ solution (80 cm ³)	36/38	26-36
Solución 1.0 mol/dm ³ H ₂ SO ₄ (200 cm ³)	35	26-30-45
Soluciones desconocidas para el problema 3 (se les darán cuando inicie este)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Risk and Safety Phrases

Indication of Particular Risks			
1	Explosive when dry	33	Danger of cumulative effects
10	Flammable	34	Causes burns
11	Highly Flammable	35	Causes severe burns
22	Harmful if swallowed	39	Danger of very serious irreversible effects
32	Contact with concentrated acids liberates very toxic gas		
Combination of Particular Risks			
20/22	Harmful by inhalation and if swallowed	36/38	Irritating to eyes and skin
23/24/25	Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	50/53	Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
26/27/28	Very Toxic by inhalation, in contact with skin and if swallowed	52/53	Harmful to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment
Indication of Safety Precautions			
7	Keep container tightly closed	30	Never add water to this product
16	Keep away from sources of ignition - No smoking	33	Take precautionary measures against static discharges
22	Do not breathe dust	36	Wear suitable protective clothing
23	Do not breathe fumes/vapour	45	In case of accident or if you feel unwell, seek medical advice immediately (show label where possible)
25	Avoid contact with eyes	60	This material and/or its container must be disposed of as hazardous waste
26	In case of contact with eyes, rinse immediately with plenty of water and seek medical advice	61	Avoid release to the environment.
Combination of Safety Precautions			
24/25	Avoid contact with skin and eyes	36/37/39	Wear suitable protective clothing, gloves and eye/face protection
36/37	Wear suitable protective clothing and gloves		

Problema 1

Síntesis de pentaacetato α -D-glucopiranososa

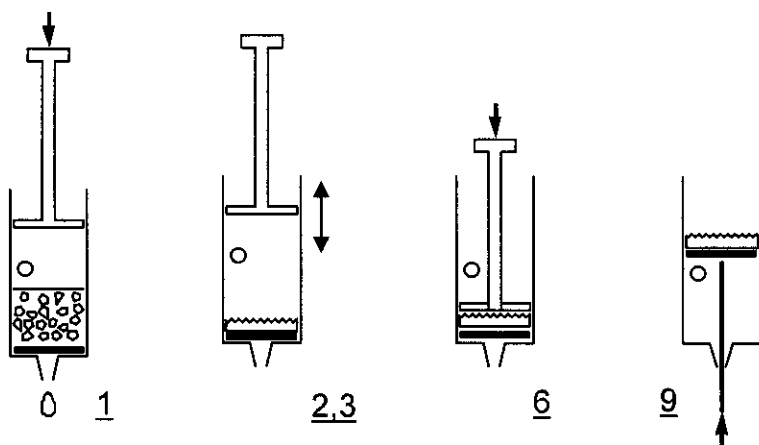


Precaución: usa guantes para manipular el ácido acético glacial y el anhídrido acético. Advierte a alguno de los supervisores del laboratorio en el caso de salpicaduras.

A los 12 mL de anhídrido acético provistos en un Erlenmeyer, agrega 12 mL de ácido acético glacial. Agrega luego 3,00 g de glucosa (el anhídrido acético está en exceso). Agrega con una pipeta Pasteur plástica graduada 5 gotas de HClO_4 al 30% disuelto en ácido acético. Luego de agregar el catalizador, la solución puede calentarse considerablemente.

Tapa el Erlenmeyer y deja reposar la mezcla durante 10 min, agitando de vez en cuando. Vierte la mezcla de reacción en un vaso de precipitado con 100 mL de agua. Raspa las paredes del vaso con una varilla para iniciar la cristalización, y deja cristalizar durante 10 min. Filtra y lava el producto dos veces con 10 mL de agua usando la jeringa y el disco poroso filtrante de polipropileno como papel de filtro.

Filtración usando una jeringa de plástico

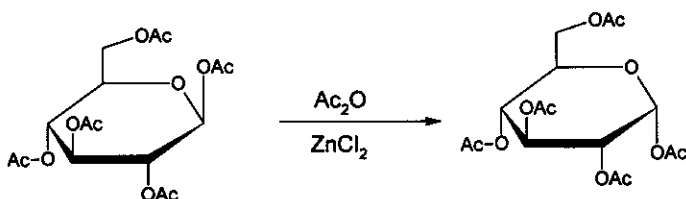


1. Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar. La jeringa puede llenarse hasta el nivel del orificio. Reubica el émbolo en la jeringa.
2. Tapa el agujero con tu dedo y presiona el émbolo hasta justo antes del orificio.
3. Destapa el orificio y retira el émbolo. No dejes entrar aire a través del filtro (disco).
4. Repite los pasos 2-3 varias veces para eliminar todo el líquido.
5. Repite los pasos 1-4 hasta recoger todo el sólido sobre el filtro.
6. Presiona el émbolo sobre el precipitado para escurrir el líquido.
7. Lava el producto dos veces con 10 mL de agua, repitiendo los pasos 1-4.
8. Presiona el émbolo contra el precipitado para escurrir el agua remanente.
9. Retira el émbolo con el orificio cerrado para retirar el sólido. Puedes empujar con el extremo de la espátula.

- a) Destapa el disco de Petri rotulado con tu código, y coloca tu producto dentro del mismo. Déjalo sobre tu mesada. Los organizadores lo secarán, pesarán y chequearán su pureza.
- b) Calcula el rendimiento teórico (masa) de tu producto en gramos. ($M(C) = 12 \text{ g/mol}$, $M(O) = 16 \text{ g/mol}$, $M(H) = 1,0 \text{ g/mol}$)

Síntesis del pentaacetato de la α -D-glucopiranososa a partir del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa

Una síntesis alternativa del pentaacetato de la α -D-glucopiranososa es posible a partir del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa. En este experimento se hará un estudio cinético de esta reacción, seguido mediante cromatografía de capa fina (TLC).



Añada 1,5 mL de anhídrido acético a 50 mg de ZnCl_2 anhidro (está prepesado en un tubo de ensayo). Añada 100 mg del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa pura (rotulado con BPAG) y agite hasta disolución. Tome tres gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y colóquelas en un vial, añada 0,5 mL de metanol y guárdelo. Coloque el tubo de ensayo en el aparato de calentamiento que se encuentra en la campana de extracción más cercana a su puesto de trabajo, el cual está preajustado a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Agite la mezcla de vez en cuando. Durante la reacción tome 3 gotas de la mezcla luego de transcurridos 2, 5, 10 y 30 minutos y mezcle inmediatamente cada muestra con 0,5 mL de metanol para detener la reacción en un vial.

Prepare una placa de sílica gel para TLC con las muestras recolectadas para el estudio cinético de la reacción. Aplique la cantidad necesaria de compuestos de referencia que lo puedan ayudar a la identificación de las manchas en la placa. Márquelas con un lápiz y corra la placa con el eluyente (acetato de isobutilo/acetato de isoamilo, 1:1). Caliente la placa con una pistola (secador de pelo) (¡en la campana de extracción!) para revelar las manchas (el color es estable). Sólo si lo considera necesario usted puede solicitar una segunda placa sin ser penalizado.

- c) Dibuje su placa en la hoja de respuestas y coloque la placa en la bolsa de plástico con siper.
- d) Interprete sus resultados experimentales respondiendo las preguntas en la hoja de respuestas.

Problema 2

La pipeta aforada que usarás es doblemente aforada. Detiene la caída de líquido al llegar a la segunda marca para registrar el volumen exacto. Por otra parte la bureta tiene una llave que al girar sube y baja para controlar la salida del líquido.

Cuando se añade hexacianoferrato(II) de potasio, $K_4[Fe(CN)_6]$, sobre una disolución que contiene iones cinc, se forma un solo compuesto, el cual inmediatamente precipita (es insoluble). Tu trabajo consiste en encontrar la fórmula estequiométrica del precipitado. Considera que el precipitado no contiene agua de cristalización.

La reacción de precipitación es cuantitativa y, tan rápida, que puede ser utilizada en una valoración. El punto final puede ser detectado usando un indicador redox, pero deberás, primeramente, determinar la concentración de la solución de hexacianoferrato(II) de potasio.

Preparación de la solución de $K_4[Fe(CN)_6]$ y determinación exacta de su concentración.

Disuelve la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) en el Erlenmeyer pequeño y transfiere cuantitativamente su contenido a un matraz aforado de $100,00$ cm³. Toma una muestra de $10,00$ cm³ de la solución de hexacianoferrato (II) y colócala dentro de un Erlenmeyer. Añade 20 cm³ de solución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³ y dos gotas de disolución de indicador ferroína. Valora con la solución $0,05136$ mol/dm³ de Ce^{4+} . Repite la valoración cuantas veces sea necesario. El Cerio (IV) es un oxidante fuerte y, en medio ácido, se transforma en $Ce(III)$.

- Anota los volúmenes de solución de Ce^{4+} consumidos.
- Escribe la ecuación de la reacción de la valoración. Calcula la masa de la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

La reacción entre iones zinc y hexacianoferrate(II)de potasio

Toma una muestra de $10,00$ cm³ de la solución de hexacianoferrato(II) y colócala dentro de un Erlenmeyer. Añade 20 cm³ de solución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³. Añade tres gotas de disolución de indicador difenilamina y dos gotas de solución de $K_3[Fe(CN)_6]$. El indicador solamente actúa si la muestra contiene algo de hexacyanoferrate(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Valore lentamente con la solución de zinc. Continúa hasta que aparezca una coloración violeta azulado. Repite la valoración cuantas veces sea necesario.

- Anota los volúmenes de la solución de cinc consumidos.
- Interpreta la valoración contestando las preguntas de la hoja de respuestas.
- Determina la fórmula del precipitado.

Problema 3

Precaución: Maneja todas las disoluciones problemas como si fueran tóxicas y corrosivas. Utiliza el contenedor de residuos apropiado cuando quiera deshacerte de ellas.

El secador de pelo (heat gun) genera aire a 500 °C. No pongas en su choro de aire ninguna parte de tu cuerpo, ni materiales combustibles. Ten cuidado con la boquilla del secador que estará muy caliente.

Coloca siempre una piedrecita de plato poroso (pumice) en los líquidos antes de calentarlos para evitar salpicaduras. Nunca orientes la boca de un tubo de ensayo hacia otra persona.

Tienes ocho disoluciones acuosas que son los problemas. Cada disolución contiene solo un compuesto. El mismo ión puede estar presente en más de una disolución. Cada compuesto consta formalmente de uno de los cationes y uno de los aniones de la siguiente lista:

Cationes: 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+}

Aniones: OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 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^-

Dispones de tubos de ensayo adicionales y puedes calentarlos, pero no dispones de otros reactivos adicionales aparte de agua destilada y papel pH.

Identifica los compuestos de las disoluciones 1-8. Puedes utilizar la tabla de solubilidades de la página siguiente que contiene información sobre algunos aniones. Si no puedes identificar exactamente un ión, escribe la lista (lo más reducida posible) de los que sean probables.

Observaciones:

Las disoluciones problema pueden contener impurezas debidas al contacto con el aire. La concentración de todas las disoluciones es del 5 % en masa, aproximadamente, por lo que puedes esperar precipitados claramente observables. En algunos casos, la precipitación no se produce de forma instantánea; algunas sustancias pueden permanecer en disolución sobresaturada durante algún tiempo. No saques conclusiones negativas demasiado rápido, espera 1-2 minutos. Observa cuidadosamente todos los indicios de reacción.

Recuerda que calentando se aceleran todos los procesos, se aumenta la solubilidad de la mayor parte de las sustancias y pueden iniciarse reacciones que normalmente no se producen a temperatura ambiente.

Tabla de solubilidades y otros datos 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)	↓	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓		0.16	↓		↓
SO ₄ ²⁻							0.21									↓	0.84		↓		↓	↓		
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR		↓	↓	HR	↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																		
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R				↓ R		
Br ⁻																	↓						0.98	
I ⁻										R				↓ R			↓	↓ (Y)	1.0				↓	↓ (B)

Casillas en blanco: Compuesto soluble. ↓: Compuesto insoluble

R: Reacción redox a temperatura ambiente

HR: Soluble a temperature ambiente. En caliente se produce una reacción fácilmente observable (no necesariamente se forma un precipitado).

Las solubilidades están en g / 100 g agua. Solo se muestran las solubilidades entre 0.1 y 4 g / 100 g agua.

Precipitados cuyo color es distinto al de sus iones hidratados:

(B) = negro, (P) = púrpura, (W) = blanco, ((Y)) = amarillo pálido, (Y) = amarillo.

Nombre:

Código: CUB-

Problema 1

10% del total

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

a) Rendimiento del producto en gramos, (medido por el organizador):

b) Calcula el rendimiento teórico de tu producto en gramos.

El rendimiento teórico en gramos es:

c) Haz un esquema de tu placa de TLC (cromatografía en placa) y déjala en tu lugar de trabajo para que los organizadores la califiquen.

Nombre:

Código: CUB-

d) **Interpreta tu experimento** y marca la respuesta correcta en cada caso.

La reacción de acetilación de la glucosa es exotérmica.

- a) Si
- b) No
- c) No se puede decidir con base en estos experimentos

La reacción de isomerización del pentaacetato de β -D-glucopiranososa puede ser usada para la preparación del pentaacetato de α -D-glucopiranososa pura.

- a) Si
- b) No
- c) No se puede decidir con base en estos experimentos

Nombre:

Código: CUB-

Problema 2

15 % del total

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

a) Volúmenes de Ce^{4+} consumidos:

El promedio de los volúmenes consumido es (V_1):

b) Escriba la ecuación química de la reacción ocurrida en la primera valoración:

Calcule la masa de la muestra:

La masa de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en la muestra es:

c) Volúmenes consumidos Zinc:

El promedio de los volúmenes consumido es (V_2):

d) Marque la respuesta correcta en cada caso.

El indicador difenil amina cambia de color en el punto final

- a) debido al aumento de la concentración de iones Zn^{2+} .
- b) debido a la disminución de la concentración de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- c) debido al aumento de la concentración de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- d) debido a la liberación del indicador de un complejo.

Nombre:

Código: CUB-

¿Cuál forma del indicador está presente **ANTES** del punto final?

- a) Oxidada
- b) Reducida
- c) Complejada con un metal

Al inicio de la valoración redox el potencial del par redox hexacianoferrato(III)/hexacianoferrato(II) es menor que el correspondiente al par redox del indicador difenil amina.

- a) Verdadero
- b) Falso

e) Determine la fórmula del precipitado. Muestre sus cálculos.

La fórmula del precipitado formado es:

Nombre:

Código: CUB-

Problema 3

15 % del total

Prob 3
108

Llena esta tabla cuando hayas terminado todas tus deducciones:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión								