

40th Olimpiáda
Internacional de
Química

Tareas Experimentales

PERÚ

15 de julio, 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Esta prueba tiene **10 páginas** y **5 páginas** de hojas de respuestas (8+4 para las Tareas 1-2 y 2+1 para la Tarea 3).
- Usted tiene **3 horas** para completar las **Tarea 1 y 2**. Después que usted deje el laboratorio para un corto **break**, los asistentes cambiarán su material de vidrio y los reactivos. Usted tiene **2 horas** para trabajar en la **Tarea 3**.
- Iniciará (START) su trabajo solamente cuando la orden esté dada. Usted debe parar (STOP) su trabajo inmediatamente cuando la orden esté dada después de cada parte. Un retraso de hasta 3 minutos conducirá a la cancelación de su prueba experimental.
- Siga las **reglas de seguridad** dadas en el reglamento IChO. Durante todo el tiempo que usted se encuentre en el laboratorio debe llevar las **gafas de seguridad** o sus propios lentes con previa aprobación, y usar la **propipeta** suministrada. Use los **guantes** cuando maneja líquidos orgánicos.
- Usted recibirá solamente **UNA ADVERTENCIA** de parte del supervisor de laboratorio en el caso de cometer una infracción de las reglas de seguridad. En la segunda ocasión será retirado del laboratorio con cero en la nota de toda la prueba experimental.
- No dude preguntar al asistente si usted tiene alguna pregunta respecto a los temas de seguridad o si usted necesita salir del laboratorio.
- Use solamente el lapicero y calculadora suministrados.
- Escriba su **nombre y su código en cada hoja de respuestas**. No separe las hojas.
- Todos los resultados deben estar escritos en los espacios asignados en las hojas de respuestas. Cualquier cosa que esté escrita fuera no será calificada. Use el reverso de las hojas si necesita usarlo como borrador.
- Usted necesitará volver a usar algún material de vidrio durante la prueba. Lávelo cuidadosamente en el lavadero más cercano a usted.
- Use los **contenedores de residuos** marcados en la campana extractora para eliminar líquidos orgánicos de la Tarea 1 y todos los líquidos de la Tarea 3.
- El número de **cifras significativas** en las respuestas numéricas debe estar conforme con las reglas de evaluación del error experimental. Los errores tienen puntos de penalidad aún si su trabajo estuviera bien.
- Los reactivos y el material de vidrio del laboratorio podrían ser **rellenados o reemplazados** en una primera vez, pero posteriormente los siguientes incidentes estará penalizado por la **pérdida de 1 punto** sobre los 40 puntos de la práctica.
- Cuando usted haya terminado una parte de la prueba debe colocar sus hojas de respuestas en un sobre suministrado para este fin. No cierre el sobre.
- La versión oficial en idioma inglés, de esta prueba, puede ser solicitada solamente para una aclaración.

Materiales

Para uso común en el laboratorio:
Heating block preadjusted to 70 °C (plancha de calentamiento 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) (frascos de desecho de las tareas 1 y 3)
Container for broken glass and capillaries (contenedor para vidrio roto, capilares)
En cada puesto:
Goggles (lentes)
Heat gun (pistola de aire caliente)
Permanent marker (marcador indeleble)
Pencil and ruler (lápiz y regla)
Stopwatch, (cronómetro, puede preguntar cómo funciona, puede quedárselo.)
Tweezers (pinzas)
Spatula (espátula)
Glass rod (varilla de vidrio)
Ceramic tile (loceta blanca)
Paper tissue (papel absorbente)
Spray bottle with distilled water (pizeta con agua destilada)
9 Eppendorf vials in a foam stand (9 tubos Eppendorf (tubos cónicos de plástico con tapa) en una gradilla de plástico)
TLC plate in labeled ziplock bag (placa de cromatografía de capa fina CCF)
Plastic syringe (100 mL) with polypropylene filter disc (jeringa de plástico con disco filtrante)
Pipette bulb (propipeta)
14 graduated plastic Pasteur pipettes (14 pipetas Pasteur graduadas de plástico)
Petri dish with etched competitor code (cápsula de Petri marcada con su código)
Burette (bureta)
Stand and clamp (soporte y pinza)
Pipette (10 mL) (pipeta)
2 beakers (400 mL) (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 mL) (cilindros graduados)
3 Erlenmeyer flasks (200 mL)
Beaker (250 mL) (vaso de precipitados)
2 beakers (100 mL) (vasos de precipitados)
Funnel (embudo)
Volumetric flask (100 mL) (fiola)
30 test tubes in stand* (tubos de ensayo 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 ensayo)
2 plugs for test tubes* (tapones para tubos de ensayo)

* Suministrado sólo para el problema 3

Reactivos

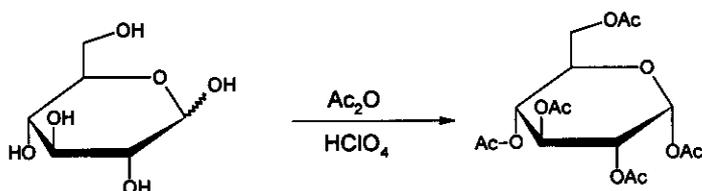
Para 4-6 alumnos	Frases R	Frases S
Solución de ferroína 0,025 mol/L	52/53	
Solución 0,2 % de difenilamina, (C ₆ H ₅) ₂ NH, en H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solución 0,1 mol/L de K ₃ [Fe(CN) ₆]	32	
Platos poroso		
Para cada alumno:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo pequeño (en la gradilla de plástico, etiquetado con código)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacetato de β-D-glucopiranososa (etiquetado como BPAG)		
3,00 g de glucosa anhidra, C ₆ H ₁₂ O ₆ , prepesada en un vial plástico		
(CH ₃ CO) ₂ O en un Erlenmeyer (12 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O en vial de plástico (10 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH en vial de plástico (15 mL)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en vial de plástico (10 mL)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ en CH ₃ COOH en un vial(1 mL)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 acetato de isobutilo – acetate de isoamilo en vial (20 mL), etiquetado como ELUENT	11-66	16-23-25-33
Muestra sólida de K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O etiquetado con su código en un matraz pequeño	32	22-24/25
Solución de ZnSO ₄ etiquetada con su código y la concentración (200 mL)	52/53	61
Solución 0,05136 mol/L de Ce ⁴⁺ (80 mL)	36/38	26-36
Solución 1,0 mol/L de H ₂ SO ₄ (200 mL)	35	26-30-45
Disoluciones para el Problema 3 (serán entregadas al empezar el Problema 3)	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		

Tarea 1

Síntesis del pentaacetato de α -D-glucopiranososa

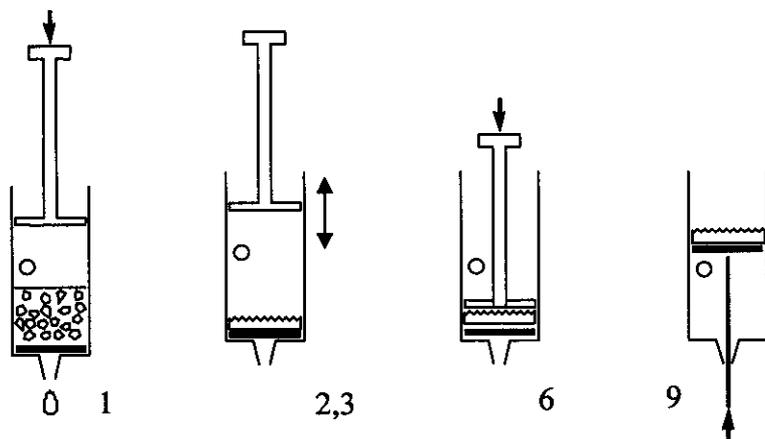


Precaución: Use guantes cuando manipule el ácido acético y el anhídrido acético. Avise al supervisor del laboratorio si algo se derrama.

Agregue 12 mL de ácido acético puro a 12 mL de anhídrido acético (se encuentra en un Erlenmeyer y esta en exceso) y 3.00 g de glucosa y agite. Con una pipeta Pasteur agrega 5 gotas de HClO_4 al 30% que esta disuelto en ácido acético. Después de la adición de este catalizador la solución podría calentarse considerablemente.

Cubra la mezcla y déjela reposar por 10 minutos agitándola de tiempo en tiempo. Vierte la mezcla de reacción en 100 mL de agua en un vaso. Frote la pared interna del vaso con la varilla de vidrio para iniciar la cristalización, y deje cristalizar por 10 minutos. Usando la jeringa y el filtro poroso de polipropileno en forma de disco, filtre y lave el producto dos veces con 10 mL de agua.

Uso de la jeringa de plástico en la filtración



1. Retire el pistón (émbolo). Coloque el disco de filtro y luego llene la jeringa con la suspensión a filtrar hasta el nivel del orificio lateral. Vuelva a colocar el pistón.
2. Tape el orificio con su dedo y presione suavemente el pistón hasta ubicarlo lo más alejado del orificio.
3. Retire el dedo del orificio y retroceda (suavemente) el pistón, evitando succionar la muestra.
4. Repita los pasos 2-3 varias veces hasta eliminar todo el líquido.
5. Repita los pasos 1-4 hasta recoger todo el sólido sobre el filtro.
6. Presione el pistón sobre el sólido y exprima el líquido.
7. Lave el producto dos veces con 10 mL de agua repitiendo los pasos 1-4.
8. Presione el pistón sobre el sólido y exprima el agua remanente.
9. Tape con el dedo el orificio y retire suavemente el pistón para levantar el filtro con

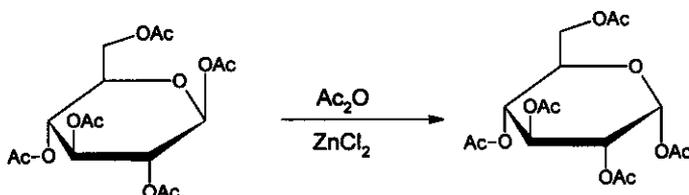
el sólido (puede facilitar la operación con una espátula, ver figura 9).

- a) Coloque su producto en el Petri, abierto previamente, el cual estará marcado con su código. Dejarlo en la mesa. Los organizadores lo secarán, lo pesarán y controlarán su pureza.
- b) Calcule el rendimiento teórico (masa) de su producto en gramos.

C = 12 g/mol, O = 16 g/mol, H = 1.0 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, parte del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa fácilmente disponible. En este experimento estudiaremos la cinética de la reacción con ayuda de la cromatografía de capa fina.



Añada 1,5 mL de anhídrido acético a 50 mg de ZnCl_2 anhidro, ya pesado en un tubo de ensayo. Agregue 100 mg del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa (BPAG) y agite cuidadosamente hasta disolverlo.

Transfiera 3 gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur a un tubo Eppendorf (tubito cónico de plástico con tapa), añada 0,5 mL de metanol y guárdelo.

Coloque el tubo de ensayo en el aparato de calentamiento que se encuentra en la campana extractora más próxima a su mesa. Mantenga el tubo de ensayo en el bloque de calentamiento, preajustado a 70 °C. Agite el contenido del tubo de ensayo de tiempo en tiempo. Mientras la reacción transcurre, tome cada 2, 5, 10, y 30 minutos 3 gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y transfírelas a un Eppendorf respectivo, agregando inmediatamente 0.5 mL de metanol, con la finalidad de detener la reacción en el Eppendorf.

Prepare una placa de sílica gel TLC para estudiar la cinética de la reacción con las muestras coleccionadas. Aplique los compuestos de referencia necesarios para ayudar a identificar las manchas en la placa. Marque las manchas con un lápiz, y desarrolle la placa en acetato de isobutilo / acetato de isoamilo (1:1) como eluyente. Calentar las placas con la pistola de aire caliente (secadora), ¡en la campana extractora! Para visualizar las manchas (hasta aparición de un color estable). A su criterio, usted puede solicitar una segunda placa sin penalidad en los puntos.

- c) Dibuje su placa en la hoja de respuesta y colóquela en una bolsa cerrada (ziplock) y marcada con su código.
- d) Interprete sus resultados experimentales respondiendo las preguntas en la hoja de respuestas.

Tarea 2

La pipeta volumétrica que usará tiene dos aforos. Al añadir la alícuota, detenga la caída de líquido al llegar a la marca inferior para registrar el volumen exacto. La bureta tiene una llave que tiene un mecanismo subibaja.

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

La reacción de precipitación es cuantitativa y, tan rápida, que puede ser utilizada en una titulación. El punto final puede ser detectado usando un indicador redox, pero deberá, 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.

Disuelva la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) en un Erlenmeyer pequeño y transfiera cuantitativamente su contenido en una fiola (frasco volumétrico) de 100,00 mL, aforándola con agua destilada hasta la marca. Tome el volumen exacto de 10,00 mL de esta solución de hexacianoferrato(II) y colóquela dentro de un Erlenmeyer. Añada 20 mL de solución de ácido sulfúrico 1 mol/L y dos gotas de solución de indicador ferroína (material de uso común) antes de la titulación. Titule con la solución 0,05136 mol/L de Ce^{4+} . Repita la titulación cuantas veces sea necesario. El cerio(IV) es un oxidante fuerte y en medio ácido se transforma en Ce(III).

- Anote los volúmenes de solución de Ce^{4+} consumidos.
- Escriba la ecuación de la reacción de titulación. Calcule la masa de su muestra $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

Reacción entre iones zinc y hexacianoferrato(II) de potasio

Tome una muestra de 10,00 mL de la solución de hexacianoferrato(II) y colóquela dentro de un Erlenmeyer. Añada 20 mL de solución de ácido sulfúrico 1 mol/L. Agregue tres gotas de solución de indicador difenilamina (material de uso común) y dos gotas de solución de $K_3[Fe(CN)_6]$ (material de uso común). El indicador solamente actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titule lentamente con la solución de zinc. Continúe hasta que aparezca coloración violeta azulado. Repita la titulación si es necesario.

- Anote los volúmenes de la solución de zinc consumidos
- Interprete la titulación contestando las preguntas en la hoja de respuestas
- Determine la fórmula del precipitado.

Tarea 3

Precaución: Maneje todas las soluciones problema como si fueran tóxicas y corrosivas. Utilice el frasco de desechos apropiado cuando requiera deshacerse de ellas.

La pistola de aire caliente (secadora) genera aire de temperatura hasta 500 °C. No exponga a la salida de aire ninguna parte de su cuerpo, ni materiales combustibles. Tenga cuidado con la boquilla de la pistola que estará muy caliente.

Coloque siempre una pieza de plato poroso (pumice stone) en los líquidos antes de calentarlos para evitar salpicaduras. Nunca oriente la boca de un tubo de ensayo hacia una persona.

Tiene ocho soluciones acuosas problema. Cada solución contiene sólo un compuesto. El mismo ion puede estar presente en más de una solución. 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^- , $C_2O_4^{2-}$, 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^-

Dispone de tubos de ensayo adicionales y equipo de calentamiento; pero no dispone de otros reactivos aparte de agua destilada y papel pH.

Identifique los compuestos de las soluciones 1-8. Puede utilizar la tabla de solubilidades de la página siguiente que contiene información sobre algunos aniones. Si no logra identificar exactamente un ion, escriba la lista (lo más reducida posible) de los que sean probables.

Observaciones:

Las soluciones problemas pueden contener impurezas debidas al contacto con el aire. La concentración de todas las soluciones es del 5 % en masa, aproximadamente, por lo que puede esperar precipitados claramente observables. En algunos casos, la precipitación no se produce de forma instantánea; algunas sustancias pueden permanecer en solución sobresaturada durante algún tiempo. No saque conclusiones negativas demasiado rápido, espere 1-2 minutos, donde sea necesario. Observe cuidadosamente todos los indicios de la reacción.

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

Tabla de solubilidades 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 ⁻														RC			1,0	↓	↓	↓				↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3,6	↓			↓		↓	↓ (A)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	RC				RC			RC		↓ R				RC	↓		0,41 ((A))	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0,13		↓	0,5		↓	4,0	1,0	↓ (B)	↓ (B)	1,4	2,6	↓	1,6	↓			↓		0,16	↓		↓
SO ₄ ²⁻							0,21									↓	0,84		↓	↓	↓	↓	↓	
PO ₄ ³⁻	RC	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (B)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (A)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (B)	↓ (B)	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (A)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					RC		1,0	RC	RC		↓ (B)	RC		↓	↓	RC	↓ (A)	↓	↓	↓	RC	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2,1																		
MnO ₄ ⁻	RC							RC	↓ R	R		RC					0,1	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ ((A))						0,98	
I ⁻											R			↓ R			↓ (A)	1,0					↓ (A)	↓ (N)

Casillas en blanco: Compuesto soluble. ↓: Compuesto insoluble R: Reacción redox a temperatura ambiente

RC Soluble a temperatura ambiente. En caliente se produce una reacción fácilmente observable (no necesariamente se forma un precipitado). Las solubilidades están en g de soluto/100 g agua. Solo se muestran las solubilidades entre 0,1 y 4 g de soluto/100 g agua. Precipitados cuyo color es distinto al de sus iones hidratados: (N) = negro, (P) = púrpura, (B) = blanco, (A) amarillo, ((A))= amarillo pálido.

Nombre:

Código: PER-

Tarea 1

10% del total

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

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

b) Calcule el rendimiento teórico (esperado) de su producto en gramos.

El rendimiento teórico en gramos es: _____

c) Dibuje un esquema de su placa de CCF (cromatografía de capa fina) y dejela en su mesa para ser evaluada (debidamente colocada en la bolsa).

Nombre:

Código: PER-

d) **Interprete su experimento** marcando la respuesta correcta en cada caso.

La reacción de acetilación de la glucosa es exotérmica.

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

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

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

Nombre: _____

Código: PER- _____

Tarea 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 valoración:

Calcule la masa de la muestra:

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

c) Volúmenes consumidos cinc:

El promedio de los volúmenes consumidos es (V_2):

d) Marque la respuesta correcta en cada caso.

El indicador difenilamina 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 desde un complejo.

Nombre:

Código: PER-

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

- a) Oxidada
 b) Reducida
 c) Acomplejada a un ion metálico

Al inicio de la valoración redox el potencial del par redox hexacioanferrato(III) - hexacioanferrato(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 es:

Ítems reemplazados o llenados

Firma del estudiante

Firma del supervisor

Nombre: _____

Código: PER- _____

Tarea 3

15 % del total

Prob 3
108

Llene esta tabla una vez que haya terminado todas sus deducciones:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión								