

40th International
Chemistry Olympiad

Problemas prácticos

15 Julio 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Este ejercicio consta de **10** páginas y una Hoja de respuestas de **5** páginas. (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 ejercicio.
- Respeta las **reglas de seguridad** dadas en las normas de 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** para llenar la pipeta. 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 el calculador 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 valorado. 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 rellenados 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.

Materiales

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 (rotulador)
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 (botella con agua destilada)
9 Eppendorf vials in a foam stand (9 tubos Eppendorf en una gradilla de plástico)
TLC plate in labeled ziplock bag (placa de cromatografía en bolsa de plástico)
Plastic syringe (100 cm ³) with polypropylene filter disc (jeringa de plástico con disco filtrante)
Pipette bulb (pera de goma)
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)
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) (matraces 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 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

Productos químicos

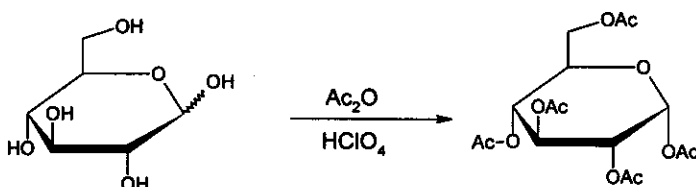
Para cada 4-6 alumnos	R phrases	S phrases
Disolución de ferroína 0.025 mol/dm ³	52/53	
Disolución 0.2 % de difenilamina, (C ₆ H ₅) ₂ NH, en H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Disolución 0.1 mol/dm ³ de K ₃ [Fe(CN) ₆]	32	
Plato poroso (pumice stone)		
Para cada alumno:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo de ensayo 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		
(CH ₃ CO) ₂ O en un matraz Erlenmeyer (12 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
(CH ₃ CO) ₂ O en vial (10 cm ³)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH en vial (15 cm ³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en vial (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO ₄ en CH ₃ COOH en vial (1 cm ³)	10-35	26-36/37/39-45
1:1 acetato de isobutilo – acetate de isoamilo en vial (20 cm ³), etiquetado como ELUENT	11-66	16-23-25-33
Muestra sólida de K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O etiquetado con tu código en un matraz pequeño	32	22-24/25
Disolución de ZnSO ₄ etiquetada con tu código y la concentración (200 cm ³)	52/53	61
Disolución 0.05136 mol/dm ³ de Ce ⁴⁺ (80 cm ³)	36/38	26-36
Disolución 1.0 mol/dm ³ de H ₂ SO ₄ (200 cm ³)	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

Términos de seguridad

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 del pentaacetato de α -D-glucopiranososa

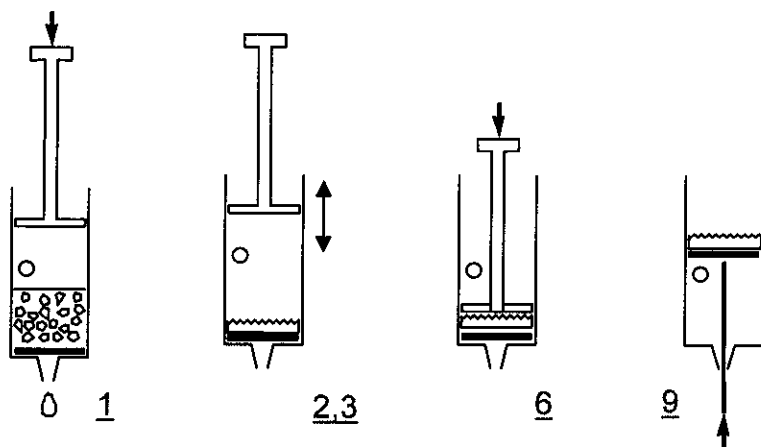


Precaución: usa guantes para manipular el ácido acético glacial y el anhídrido acético. Avisa a alguno de los supervisores del laboratorio en caso de salpicaduras.

A los 12 mL de anhídrido acético (provistos en un erlenmeyer), añade 12 mL de ácido acético glacial. Agrega luego 3.00 g de glucosa (el anhídrido acético está en exceso). Añade con una pipeta Pasteur 5 gotas de HClO_4 30% disuelto en ácido acético. Después de la adición del catalizador, la disolución puede calentarse considerablemente.

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

Filtración usando una jeringa de plástico

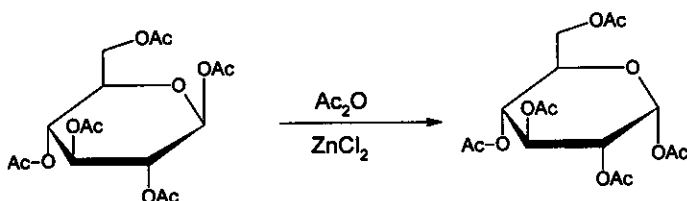


- Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar. La jeringa solo se puede llenar hasta el orificio. Coloca el émbolo en la jeringa.
- Tapa el orificio con tu dedo y presiona el émbolo justo hasta el orificio.
- Destapa el orificio y retira el émbolo, para evitar que el aire pase a través del filtro.
- Repite los pasos 2-3 varias veces para eliminar todo el líquido.
- Repite los pasos 1-4 hasta recoger todo el sólido sobre el filtro.
- Presiona el émbolo sobre el precipitado para escurrir el líquido.
- Lava el producto dos veces con 10 mL de agua, repitiendo los pasos 1-4.
- Presiona el émbolo contra el precipitado para escurrir el agua remanente.
- Retira el émbolo con el orificio cerrado para retirar el sólido. Puedes empujar con el extremo de la espátula hacia arriba.

- a) Destapa la placa Petri que está rotulada con tu código, y coloca tu producto dentro de la placa. Déjala sobre tu mesa. Los organizadores lo secarán, pesarán y comprobarán 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, mediante cromatografía en capa fina (CCF).



Añade 1.5 mL de anhídrido acético al tubo de ensayo que contiene 50 mg de ZnCl_2 anhidro (prepesados). Añade 100 mg del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa pura (BPAG) y agita hasta que se disuelva. Toma tres gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y colócalas en un tubo Eppendorf, añade 0.5 mL de metanol y guárdalo. Coloca el tubo de ensayo en el aparato de calentamiento que se encuentra en la campana más cercana a tu puesto de trabajo, el cual está preajustado a 70°C . Agita la mezcla de vez en cuando. Durante la reacción toma 3 gotas de la mezcla después de transcurridos 2, 5, 10 y 30 minutos y mezcla inmediatamente cada muestra con 0.5 mL de metanol para detener la reacción en un tubo Eppendorf.

Prepara la placa de cromatografía con las muestras recolectadas para el estudio cinético de la reacción. Aplica también los compuestos puros de referencia que te puedan ayudar a la identificación de las manchas en la placa. Márcalas con un lápiz e introduce la placa en el eluyente (acetato de isobutilo / acetato de isoamilo, 1:1). Calienta la placa con el secador de pelo (¡en la campana!) para revelar las manchas (el color es estable). Si lo consideras necesario, puedes solicitar una segunda placa sin ser penalizado.

- c) Dibuja tu placa en la hoja de respuestas y coloca la placa en la bolsa ziplock etiquetada
- d) Interpreta tus resultados experimentales respondiendo las preguntas en la hoja de respuestas

Problema 2

Observación: La pipeta es de doble enrase. Para añadir el volumen exacto es necesario pararse al llegar el menisco al enrase inferior. No permitas que caiga toda la disolución contenida en la pipeta.

Cuando se añade hexacianoferrato (II) de potasio, $K_4[Fe(CN)_6]$ a una disolución que contiene iones zinc, se forma inmediatamente un precipitado insoluble. En este problema debes encontrar la composición estequiométrica del precipitado sin agua de cristalización. La reacción de precipitación es cuantitativa y tan rápida que puede ser utilizada para una valoración. El punto final se detecta con un indicador redox, pero la concentración de hexacianoferrato(II) de potasio debe determinarse con anterioridad.

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

Disuelve la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422.41$ g/mol) en un Erlenmeyer pequeño y transfiere cuantitativamente su contenido al matraz aforado de 100.00 cm³. Toma una muestra de 10.00 cm³ de la solución de hexacianoferrato (II). Añade 20 cm³ de ácido sulfúrico 1 mol/dm³ y dos gotas del indicador ferroína antes de la valoración. Valora con la disolución de Ce^{4+} 0.05136 mol/dm³. Repite la valoración las veces que sean necesarias. El Cerio(IV) es un oxidante fuerte en medio ácido, y se transforma en Ce(III).

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

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

Toma una muestra de 10.00 cm³ de la disolución de hexacianoferrato(II). Añade 20 cm³ de disolución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³. Añade tres gotas del indicador difenilamina y dos gotas de disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$. El indicador sólo actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Valora lentamente con la disolución de zinc hasta que aparezca una coloración violeta azulado. Repite la valoración las veces que sean necesarias.

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

Nota: La puntuación máxima de este problema no tiene porqué corresponderse con los valores teóricos esperados.

Problema 3

Precaución: Maneja todas las disoluciones problema 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 pieza 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 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	R		HR					0.91	R		R		↓ R		
Br ⁻																	↓ ((Y))						0.98	
I ⁻										R				↓ R			↓ (Y)	1.0					↓ (Y)	↓ (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: ESP-

Problema 1

10% del total

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

a) Rendimiento del producto en g (medido por los organizadores):

b) Calcula el rendimiento teórico de tu producto (en g)

Rendimiento teórico:

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

Nombre: _____

Código: ESP- _____

d) **Saca conclusiones de tu experimento** marcando la respuesta correcta.

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 usarse para preparar pentaacetato de α -D-glucopiranososa pura.

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

Nombre:

Código: ESP-

Problema 2

15 % del total

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

a) Volúmenes de Ce^{4+} gastados:

El promedio de los volúmenes gastado es (V_1):

b) Escribe la ecuación química de la reacción que se produce en la valoración:

Calcula 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 gastados de Zinc:

El promedio de los volúmenes gastado es (V_2):

d) Marca 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: ESP-

¿Qué forma de indicador está presente antes del punto final?

- a) Forma oxidada
- b) Forma reducida
- c) Complejada con un metal

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) Determina la fórmula del precipitado. Muestra tus cálculos.

La fórmula del precipitado es:

Material reemplazado o rellenado:

Firma del estudiante:

Firma supervisor:

Nombre:

Código: ESP-

Problema 3

15 % del total

Prob 3
108

Llena esta tabla al final, sólo cuando hayas terminado todas tus deducciones:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión								