

40^a Olimpíada Internacional de Química

Problemas Experimentales

URUGUAY

15 July 2008 Budapest, Hungary

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, debes 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 detener el trabajo 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.
- Pregunta 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 valorado. Puedes utilizar el reverso de las hojas como papel borrador.
- Necesitarás reutilizar material de vidrio durante el examen. Limpialo cuidadosamente en la pileta 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 (placa calentadora 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 plástic
TLC plate in labeled ziplock bag (placa de cromatografía)
Plastic syringe (100 cm³) 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 o Bohemia)
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 cm³) (matraces Erlemmeyer)
Beaker (250 cm ³) (vaso de precipitados o Bohemia)
2 beakers (100 cm ³) (vasos de precipitados o Bohemia)
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
Wooden test tube clamp* (pinza de madera para tubo de ensayo)
2 plugs for test tubes* (tapones para tubos de ensayo)
uministrado 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	23/24/25-33-	26-30-36/37-
H₂SO₄ conc.	35-50/53	45-60-61
Disolución 0.1 mol/dm³ de K₃[Fe(CN) ₆]	32	
Plato poroso (porcelana porosa, pumise)		
Para cada alumno:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo pequeño	22-34-50/53	36/37/39-26-
(en la gradilla de plástico, etiquetado con código)		45-60-61
100 mg de pentaacetato de β-D-glucopiranosa (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 cm³)	10-20/22-34	26-36/37/39- 45
(CH ₃ CO)₂O en vial (10 cm³)	10-20/22-34	26-36/37/39- 45
CH₃COOH en vial (15 cm³)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en vial (10 cm ³)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
30 % HClO₄ en CH₃CÓOH en vial (1 cm³)	10-35	26-36/37/39- 45
1:1 acetato de isobutilo – acetate de isoamilo en vial (20 cm³), etiquetado como ELUENT	11-66	16-23-25-33
Muestra sólida de K₄[Fe(CN) ₆].3H₂O etiquetado con tu código en un matraz pequeño	32	22-24/25
Disolución de ZnSO ₄ etiquetada con tu código y la concentración (200 cm³)	52/53	61
Disolución 0.05136 mol/dm³ de Ce⁴+ (80 cm³)	36/38	26-36
Disolución 1.0 mol/dm³ de H ₂ SO ₄ (200 cm³)	35	26-30-45
Disoluciones para el Problema 3 (serán	1-26/27/28-32-	24/25-36/39-
entregadas al empezar el Problema 3)	35-50/53	61

Términos de seguridad

Indication	n 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		
Combina	tion 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
Indicatio	n 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.
Combina	ition 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		

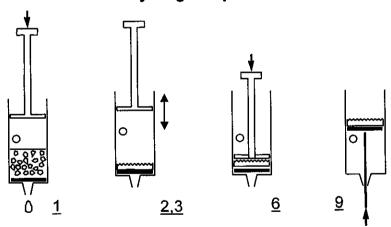
Síntesis de pentaacetato de α-D-glucopiranosa

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

A los 12 mL de anhídrido acético que ya tienes en un Erlenmeyer, agrega 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 HClO₄ al 30% disuelto en ácido acético. Después de agregar el catalizador, podrás notar que 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 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



- 1. Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar sin que llegue al orificio. Coloca el émbolo en la jeringa.
- 2. Tapa el agujero con tu dedo y presiona el émbolo justo hasta el orificio.
- 3. Destapa el orificio y retira el émbolo, con el fin de evitar chupar aire a través del filtro.
- 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 ayudarte empujando con el extremo de la espátula hacia arriba.

- a) Destapa la cápsula de Petri rotulada con tu código, y <u>coloca</u> tu producto dentro de la misma. Déjala sobre tu mesa. Los organizadores lo secarán, pesarán y chequearán su pureza.
- Calcula el rendimiento teórico (masa) de tu producto en gramos. (M(C) = 12 g/mol,
 M(O) = 16 g/mol, M(H)= 1,0 g/mol

Síntesis del pentaacetato de α -D-glucopiranosa a partir del pentaacetato de β -D-glucopiranosa

De forma alternativa se puede sintetizar el pentaacetato de α -D-glucopiranosa a partir del pentaacetato de β -D-glucopiranosa. En este experimento se hará un estudio cinético de esta reacción, seguido mediante cromatografía de capa fina (CCF).

Añade 1,5 mL de anhídrido acético a 50 mg de ZnCl₂ anhidro (prepesado en un tubo de ensayo). Añade 100 mg del pentaacetato de β-D-glucopiranosa 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 luego 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 una placa de sílica gel para CCF con las muestras recolectadas para el estudio cinético de la reacción. Aplica la cantidad necesaria de compuestos de referencia que te puedan ayudar a la identificación de las manchas en la placa. Márcalas con un lápiz y coloca la placa en contacto con el eluyente (acetato de isobutilo / acetato de isoamilo, 1:1). Una vez realizada la cromatografía, calienta la placa con una pistola (¡en la campana!) para revelar las manchas (el color es estable). Sólo si lo consideras necesario puedes solicitar una segunda placa sin ser penalizado, a fin de ser evaluado apropiadamente.

- c) Dibuja tu placa en la hoja de respuestas y <u>coloca</u> la placa en la bolsa ziplock etiquetada
- d) Interpreta los resultados experimentales respondiendo a las preguntas en la hoja de respuestas

Task 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.

Cuando se añade hexacianoferrato(II) de potasio, K₄[Fe(CN)₆], sobre una disolución que contiene iones zinc, se forma inmediatamente un precipitado insoluble. Tu trabajo consiste en encontrar la formula estequiométrica del precipitado. Considera que el precipitado no contiene aqua 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 deberás, primeramente, determinar la concentración de la solución de hexacianoferrato(II) de potasio.

Preparación de la solución de K₄[Fe(CN)₆] y determinación exacta de su concentración.

Disuelve la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ (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 de 200 cm³. Añade 20 cm³ de solución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³ y dos gotas de disolución de indicador ferroína antes de la titulación. Titula con la solución 0.05136 mol/dm³ de Ce⁴⁺. Repite la titulación si es necesario. El Cerio(IV) es un oxidante fuerte y, en medio ácido, se transforma en Ce(III).

- a) Anota los volúmenes de solución de Ce⁴⁺ consumidos.
- b) <u>Escribe la ecuación de la reacción de titulación</u>. Calcula la masa de la muestra de K₄[Fe(CN)₆].3H₂O utilizada

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

Toma una muestra de 10.00 cm³ de la solución de hexacianoferrato(II) y colócala dentro de un Erlenmeyer de 200 cm³. 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 K₃[Fe(CN)₆]. El indicador sólamente actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III), [Fe(CN)₆]³—. Titula lentamente con la solución de zinc. Continúa hasta que aparezca coloración violeta-azulado. Repite la titulación si es necesario.

- c) Anota los volúmenes de la solución de zinc consumidos.
- d) <u>Interpreta</u> la titulación contestando las preguntas de la hoja de respuestas.
- e) <u>Determina</u> la fórmula del precipitado.

Precaución: Maneja todas las disoluciones problema como si fueran tóxicas y corrosivas. Utiliza el contenedor de residuos apropiado cuando quieras desecharlas.

El secador de pelo (heat gun) genera aire a 500 °C. No orientes el chorro de aire hacia ninguna parte de tu cuerpo, ni materiales combustibles. Ten cuidado con el puntero del secador que estará muy caliente.

Si calientas un líquido en un tubo de ensayo, coloca antes un trozo de porcelana porosa (pumice) para evitar salpicaduras. Nunca orientes la boca del tubo de ensayo hacia otra persona.

Tienes ocho disoluciones acuosas problema. Cada disolución contiene solo un compuesto. Un 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:

Aniones: OH
$$^-$$
, CO $_3^{2-}$, HCO $_3^-$, CH $_3$ COO $^-$, C $_2$ O $_4^{2-}$, NO $_2^-$, NO $_3^-$, F $^-$, PO $_4^{3-}$, HPO $_4^{2-}$, H $_2$ PO $_4^-$, SO $_4^{2-}$, HSO $_4^-$, S $_2^{2-}$, HS $_3^-$, CI $_3^-$, CI $_3^-$, MnO $_4^-$, Br $_3^-$, I $_3^-$

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 a 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

	Ť,	<u>+</u> _	÷	Ma ²⁺	A13+	<u></u>	Ca ²⁺	Cr3+ Mn2+	Mn ²⁺	Fe ^{2‡}	Fe	Co²*	Ni2+ Cu2+	2∪2*	Zn ²⁺ 8	Sr*	Ag→	Sn ²⁺	Sn4+	Sp	Ba ²⁺	Pb2+	Bi _s
СН3СОО-														뚶			1.0	→	→	→			→
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	→			→		-	ع∈		→	→	→	 	 →	→	→	→	→	→	→	→
NO ₂ -	품				또			품		~				HR	→		0.41 ((Y))	~	→	→			→
NO ₃ -		_																					
L		0.13		-	0.5		-	4.0	0.1	→§	۰§	4.1	2.6	→	1.6	→			→		0.16	→	→
SO ₄ ²⁻							0.21					•	-			<u>→</u>	0.84		→		\rightarrow	→	
PO4*	H	→		→	→		>	→	→	→§	→	→©	→	 →	→	→	→Σ	→	→	→	→	→	→
HPO₄²-		→		→	→		→	→	→	≥€	٦§	→ @	→	→	→	→	->€	→	→	→	→	→	→
H ₂ PO ₄ -					ឣ		1.0	HR	H		→ §	HR		→	→	H	→Σ	→	→	→	뚶	→	→
CIO ₄ -						2.1																1	
MnO ₄ -	王							뚶	∝	œ		품				_	0.91	R		œ		→ ਲ	
Br'																	→ (£)					0.98	
<u></u>											œ			<u>ح</u>			⊋ €	1.0				→Σ	→ @
	1.1				3	<u> </u>		\ <u>\</u>	30	Compriseto insoluble	A sloa		D P	P. Reacción redox a temperatura ambiente	ק ה	, K	templ	pratii	me e	hient	a		

HR: Soluble a temperature ambiente. En caliente se produce una reacción facilmente observable (no necesariamente se forma un 1: Compuesto insoluble R: Reacción redox a temperatura ambiente Casillas en blanco: Compuesto soluble. 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) =

10% del total

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

a)	Rendimiento del producto en g (medido por el organizador) :
b)	Calcula el rendimiento teórico de tu producto (en g)
Rer	ndimiento teórico:
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,

d) Interpreta tu experimento y marca 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-glucopiranosa puede utilizarse para la preparación del pentaacetato de α -D-glucopiranosa pura.

 a) Si

c) No se puede decidir con base en estos experimentos

Nombre:

b) No

Código: URY

15 % del total

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

a)	Volúmenes de Ce ⁴⁺ consumidos:
:	
El pr	romedio de los volúmenes consumidos es (V_1):
b)	Escribe la ecuación química de la reacción ocurrida en la titulación:
Calc	ula la masa de la muestra:
La n	nasa de K₄[Fe(CN)₅].3H₂O es:
c)	Volúmenes consumidos de Zinc:
Fin	romedio de los volúmenes consumidos es (V_2):
d) Flir	Marca la respuesta correcta en cada caso. ndicador difenil amina cambia de color en el punto final
GI 11	a) debido al aumento de la concentración de iones Zn ²⁺ .
	\Box b) debido a la disminución de la concentración de iones $[Fe(CN)_6]^{4-}$. \Box c) debido al aumento de la concentración de iones $[Fe(CN)_6]^{3-}$.
	d) debido a la liberación del indicador de un complejo.

Nombre:	Cá	odigo: URY
¿Qué forma de indicador está presen a) Oxidada	te antes del punto final?	
☐ b) Reducida		
c) Formando un complejo co Al inicio de la valoración redox el pote nexacioanoferrato(II) es menor que e amina.	encial del par redox hexaci	oanoferrato(III)/ dox del indicador difenil
a) Verdadero		
☐ b) Falso		
e) <u>Determina</u> la fórmula del precip	itado. <u>Muestra</u> tus cálculos	
La fórmula del precipitado es:		
Material remplazado o rellenado:	Firma del estudiante:	Firma supervisor:

15 % del total

Prob 3 108

Llena esta tabla sólo cuando hayas terminado todas tus deducciones:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión	-				:			