

40^a Olimpiáda
Internacional de
Química

Problemas Experimentales

VENEZUELA

Confíen en ustedes y en lo que son capaces de hacer... ¡Éxito!

15 de julio, 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Este examen consta de **10** páginas de enunciado y **5** páginas de hojas de respuestas . (3+4 para los problemas 1 y 2, 2+1 para el problema 3).
- Dispone de **3 horas** para completar los **Problemas 1 y 2**. Una vez terminados, deberá salir del laboratorio para un descanso mientras los asistentes cambian el material de vidrio y los reactivos. Después dispondrá de **2 horas** más para realizar el **Problema 3**.
- Puede comenzar cuando se de la orden de **START**. Debe detenerse cuando se dé la orden de **STOP**, al final de cada parte. Un retraso de 3 minutos implicará la anulación del examen.
- Respete las **reglas de seguridad** dadas en las normas de IChO. Debe llevar los **lentes de seguridad** puestos todo el tiempo que esté en el laboratorio, o tus propios lentes, si han sido aprobados, y debes utilizar la propipeta para llenar la pipeta volumétrica. Debes usar **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 0 puntos en la prueba experimental.
- No dude preguntar a los asistentes si tiene cualquier duda de seguridad, o si necesita salir del laboratorio.
- Utilice solamente la calculadora y el bolígrafo que se le han dado.
- Escribe tu **nombre y código** en cada una de las Hojas de Respuestas. No separe 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 evaluado. Puede utilizar el reverso de las hojas como papel borrador.
- Necesitará reutilizar material de vidrio durante el examen. Límpielo cuidadosamente en el lavadero más próximo.
- Utilice 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. Las fallas 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 reactivos adicionales conducirán a la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos del examen práctico.
- Cuando termine una parte del examen debe poner sus hojas de respuestas en el sobre que se le ha dado. No cierre el sobre.
- Puede pedir la versión oficial en inglés de este examen para aclarar dudas.

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 los problemas 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 como funciona, puede quedárselo.)
Tweezers (pinzas)
Spatula (espátula)
Glass rod (varilla de vidrio)
Ceramic tile (azulejo blanco)
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 grabada con tu 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) (Fiola)
Beaker (250 mL) (vaso de precipitados)
2 beakers (100 mL) (vasos de precipitados)
Funnel (embudo)
Volumetric flask (100 mL) (balón 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

Reactivos

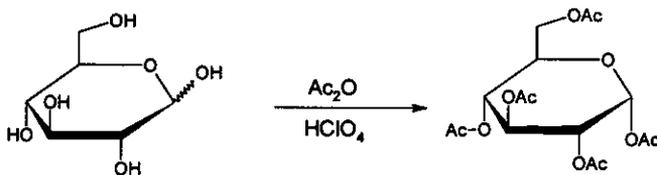
Para 4-6 alumnos	Frases R	Frases S
Solución de ferroína 0,025 mol/L	52/53	
Solución 0,2 % de difenilamina, (C ₆ H ₅) ₂ NH, en H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solución 0,1 mol/L de K ₃ [Fe(CN) ₆]	32	
Platos poroso		
Para cada alumno:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo pequeño (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 Fiola (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		

Problema 1

Síntesis del pentaacetato de la α -D-glucopiranososa

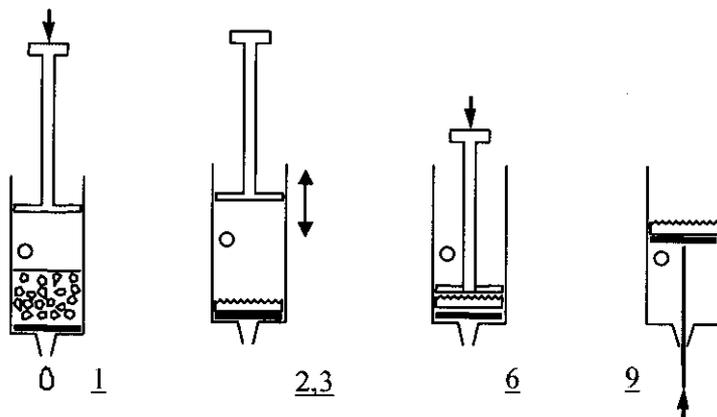


Precaución: use guantes para manipular el ácido acético glacial y el anhídrido acético. Notifique a alguno de los supervisores del laboratorio en caso de salpicaduras.

A los 12 mL de anhídrido acético (provistos en una fiola), agregue 12 mL de ácido acético glacial. Agregue luego 3,00 g de glucosa (el anhídrido acético está en exceso). Añada con una pipeta Pasteur 5 gotas de HClO_4 30% disuelto en ácido acético. Luego de la adición del catalizador, la solución puede calentarse considerablemente.

Tape la fiola y deje reposar la mezcla durante 10 min, agitando de vez en cuando. Vierta la mezcla de reacción en un vaso de precipitados con 100 mL de agua. Raspe las paredes del vaso con una varilla para iniciar la cristalización, y deje cristalizar durante 10 min. Filtre usando la jeringa y el disco poroso filtrante de polipropileno, y lave el producto dos veces con 10 mL de agua.

Filtración usando una jeringa de plástico



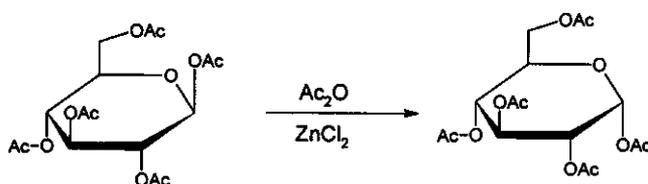
1. Retire el émbolo. Llene la jeringa desde arriba con la suspensión que va a filtrar. El líquido no debe alcanzar el orificio. Coloque el émbolo en la jeringa.
2. Tape el orificio lateral de la jeringa con su dedo y presione el émbolo justo hasta el orificio.
3. Destape el orificio y retire el émbolo, con el fin de evitar chupar aire a través del filtro.
4. Repita los pasos 2-3 varias veces para eliminar todo el líquido.
5. Repita los pasos 1-4 hasta recoger todo el sólido sobre el filtro.
6. Presione el émbolo sobre el precipitado para escurrir el líquido.
7. Lave el producto dos veces con 10 mL de agua, repitiendo los pasos 1-4.
8. Presione el émbolo contra el precipitado para escurrir el agua remanente.

9. Retire el émbolo con el orificio cerrado para retirar el sólido junto con el disco. Puede empujar con el extremo de la espátula hacia arriba.

- Destape el disco de Petri rotulado con su código, y coloque su producto dentro del mismo. Déjelo sobre su mesón. Los organizadores lo secarán, pesarán y chequearán su pureza.
- Calcule 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 (CCF).



Añada 1,5mL de anhídrido acético a 50mg de $ZnCl_2$ anhidro (prepesado en un tubo de ensayo). Añada 100mg del pentaacetato de la β -D-glucopiranososa pura (BPAG) y agite hasta solución. Tome tres gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y colóquelas en un tubo Eppendorf (tubo cónico de plástico con tapa), añada 0,5mL de metanol y guárdelo. Coloque el tubo de ensayo en el aparato de calentamiento que se encuentra en la campana más cercana a su puesto de trabajo, el cual está preajustado a $70^\circ C$. 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 0,5mL de metanol para detener la reacción en un tubo Eppendorf.

Prepare una placa de sílica gel para CCF 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 (¡en la campana!) para revelar las manchas (el color es estable). Sólo si lo considera necesario usted puede solicitar una segunda placa sin ser penalizado, a fin de ser evaluado apropiadamente.

- Dibuje su placa en la hoja de respuestas y coloque la placa en la bolsa ziplock etiquetada
- Interprete sus resultados experimentales respondiendo las preguntas en la hoja de respuestas

Problema 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 la fiola pequeña y transfiera cuantitativamente su contenido a un balón aforado de 100,00 mL. Tome una muestra de 10,00 mL de la solución de hexacianoferrato(II) y colóquela dentro de una fiola. Añada 20 mL de solución de ácido sulfúrico 1 mol/L y dos gotas de solución de indicador ferroína (material 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 la muestra entregada de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$

La 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 una fiola. Añada 20 mL de solución de ácido sulfúrico 1 mol/L. Añada tres gotas de solución de indicador difenilamina (material común) y dos gotas de solución de $K_3[Fe(CN)_6]$ (material común). El indicador solamente actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titule lentamente con la solución de cinc. 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 de la hoja de respuestas
- Determine la fórmula del precipitado

Problema 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 (heat gun) genera aire a 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) 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 puede calentarlos, 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. Observe cuidadosamente todos los indicios de 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)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓	↓	↓ (A)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					RC	RC	1,0	RC	RC		↓ (B)	RC	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)	↓ (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/100 g agua. Sólo se muestran las solubilidades entre 0,1 y 4 g/100 g agua.

Precipitados cuyo color es distinto al de sus iones hidratados: (N) = negro, (P) = púrpura, (B) = blanco, ((A))= amarillo pálido, (A)= amarillo.

Nombre:

Código: VEN-

Problema 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 esperado (teórico) de su producto en gramos.

El rendimiento teórico en gramos es: _____

c) Dibuje un esquema de su placa de CCF (cromatografía de capa fina)

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

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

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 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 de un complejo.

Nombre:

Código: VEN-

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

- a) Oxidada
- b) Reducida
- c) Acomplejada 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) Determine la fórmula del precipitado. Muestre sus cálculos.

La fórmula del precipitado es:

Nombre:

Código: VEN-

Problema 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								