

40^o Olimpíada
Internacional de
Química

Examen Experimental

15 de Julio de 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Este ejercicio tiene **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 los **Problemas 1 y 2**. Luego saldrás del laboratorio para un descanso mientras los asistentes cambian el material de vidrio y los reactivos. Después dispondrás de **2 horas más** para el **Problema 3**.
- Comienza recién cuando se de la orden de **START**. Debes parar de trabajar cuando se de la orden **STOP**, al final de cada parte. Si te retrasas 3 minutos tu examen experimental será anulado.
- Respeta las **reglas de seguridad** dadas en las normas de IChO. Usa los **anteojos** de seguridad mientras permanezcas en el laboratorio (o tus propios anteojos si fueron autorizados) y utiliza la **propipeta** provista. Usa **guantes** para manipular los líquidos orgánicos.
- En caso de violar cualquiera de las normas de seguridad, recibirás **UNA ÚNICA ADVERTENCIA** del supervisor. La segunda vez, serás expulsado del laboratorio con calificación 0 (cero) para todo el examen experimental.
- No dudes en preguntar al asistente en caso de duda sobre temas de seguridad, o si necesitas salir del laboratorio.
- Usa solamente la calculadora y la lapicera que te dieron.
- Escribe tu **nombre y código** en cada una de las Hojas de Respuestas. No separes las hojas.
- Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros de las Hojas de Respuestas. Todo lo que se escriba fuera de estos recuadros no será considerado. Usa el reverso de las hojas como papel borrador.
- Necesitarás reutilizar algún material de vidrio durante el examen. Lávalo cuidadosamente en la pileta más próxima.
- Usa los **recipientes de descarte** etiquetados que están debajo de la campana para 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 errores tendrán puntos de penalización incluso cuando la técnica experimental sea perfecta.
- En principio, no está previsto suministrar reactivos y material de laboratorio **adicionales**. La primera sustitución está permitida. Las siguientes serán penalizadas con **1 punto**, de los 40 puntos del examen experimental.
- Cuando termines una parte del examen debes poner tus hojas de respuestas en el sobre proporcionado. No cierres el sobre.
- Puedes pedir la versión oficial en inglés de este examen para aclarar dudas.

Materiales

Para uso común en el laboratorio:
Block calentador ajustado a 70°C, en la campana
Agua destilada (H ₂ O) en bidones para rellenado
Guantes de Latex (solicita reemplazo si eres alérgico al látex)
Recipientes de descarte para el Problema 1 (líquidos orgánicos) y Problema 3 (todos los líquidos)
Recipiente de descarte de vidrios rotos y capilares
Sobe cada mesada
Anteojos de seguridad
Pistola de calor (HEAT GUN)
Marcador de vidrio
Lápiz y regla
Cronómetro, pregunta al supervisor cómo funciona. (Puedes quedártelo)
Pinza de metal
Espátula
Varilla de vidrio
Azulejo
Papel Tissue
Agua destilada en una piseta
9 tubos Eppendorf en una gradilla de goma espuma
CCD en una bolsa ziplock rotulada
Jeringa de plástico (100 mL) con un disco filtrante de polipropileno
Propipeta
14 pipetas Pasteur graduadas de plástico
Disco de Petri con el código del estudiante
Bureta
Pie universal y agarradera
Pipeta (10 mL)
2 vasos de precipitado (400 mL)
Vaso de precipitado con tapa de vidrio de reloj y papel de filtro para la CCD
10 capilares
2 probetas (25 mL)
3 Erlenmeyers (200 mL)
Vaso de precipitado (250 mL)
2 vasos de precipitado (100 mL)
Embudo
Matraz aforado (100 mL)
30 tubos de ensayo en una gradilla*
Papel indicador y escala de pH en una bolsa ziplock*
Pinza de madera*
2 tapones para tubos de ensayo*

* Se te darán sólo para el Problema 3

Reactivos

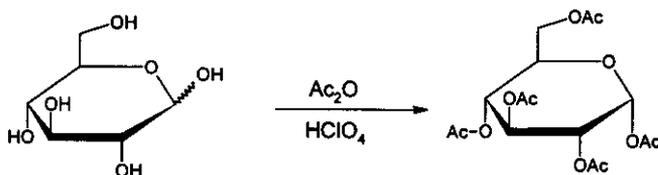
Para grupos de 4-6 estudiantes	Frases R	Frases S
Solución de ferroína 0,025 M	52/53	
Solución de difenilamina 0,2 %, (C ₆ H ₅) ₂ NH en H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1 M	32	
Piedra porosa (rotulada "pumice")		
Sobre cada mesada		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo de ensayo pequeño (en la gradilla de goma espuma, rotulado con el código de estudiante)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacetil β-D-glucopiranososa (rotulada "BPAG")		
3,00 g de glucosa anhidra, C ₆ H ₁₂ O ₆ , en un vial		
(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 un vial (10 mL)	10-20/22-34	26-36/37/39-45
CH ₃ COOH en un vial (15 mL)	10-35	23-26-45
CH ₃ OH en un vial (10 mL)	11-23/24/25-39	7-16-36/37-45
HClO ₄ 30 %, en CH ₃ COOH en un vial (1 mL)	10-35	26-36/37/39-45
Acetato de isobutilo – acetato de isoamilo (1:1) en un vial (20 mL), rotulado "ELUENT"	11-66	16-23-25-33
K ₄ [Fe(CN) ₆].3H ₂ O sólido con el código del estudiante en un Erlenmeyer pequeño	32	22-24/25
Solución de ZnSO ₄ rotulada con el código del estudiante y la concentración (200 mL)	52/53	61
Solución de 0,05136 M de Ce ⁴⁺ (80 mL)	36/38	26-36
Solución de H ₂ SO ₄ 1,0 M solution (200 mL)	35	26-30-45
Soluciones-Muestras para el Problema 3 (provistas al comienzo del Problema 3)	1-26/27/28-32-35-50/53	24/25-36/39-61

Frases de Riesgo y 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

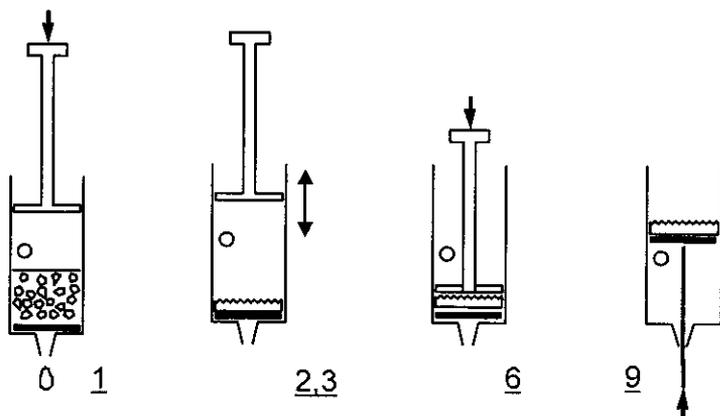
Síntesis de pentaacetil α -D-glucopiranososa



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 pipeta Pasteur 5 gotas de HClO_4 30% disuelto en ácido acético. Luego de agregar el catalizador, puede elevarse considerablemente la temperatura de la solución. 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 y lava el producto dos veces con 10 mL de agua usando la jeringa y el disco poroso filtrante de polipropileno.

Filtración usando una jeringa de plástico

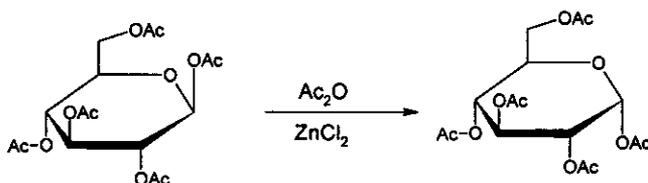


1. Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar. La jeringa puede llenarse hasta el nivel del orificio. Reubica el émbolo en la jeringa.
2. Tapa el orificio con tu dedo y presiona el émbolo justo hasta el orificio.
3. Destapa el orificio y retira el émbolo. No dejes entrar 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 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. ($M(C) = 12$ g/mol, $M(O) = 16$ g/mol, $M(H) = 1,0$ g/mol)

Síntesis de pentaacetil α -D-glucopiranososa a partir de pentaacetil β -D-glucopiranososa

La pentaacetil α -D-glucopiranososa se puede sintetizar alternativamente a partir de pentaacetil β -D-glucopiranososa. En este experimento se estudiará la cinética de esta reacción por cromatografía en capa delgada (CCD).



Agrega 1,5 mL de anhídrido acético a 50 mg de $ZnCl_2$ anhidro (que fue pesado previamente en un tubo de ensayo). Agrega 100 mg de pentaacetil β -D-glucopiranososa pura (rotulada "BPAG") y agita hasta disolución. Toma tres gotas de esta mezcla con una pipeta Pasteur y colócalas en un tubo Eppendorf. Agrega 0,5 mL de metanol y resérvalo. Coloca el tubo de ensayo en el block de calentamiento que se encuentra en la campana, el cual está ajustado a $70^\circ C$. Agita la mezcla de vez en cuando. A lo largo de la reacción, tomarás muestras de 3 gotas de la mezcla a los 2, 5, 10 y 30 minutos. En sendos tubos Eppendorf, mezcla inmediatamente cada una de las muestras con 0,5 mL de metanol para detener la reacción.

Prepara una placa de sílica gel para CCD con las muestras recolectadas para estudiar la cinética de la reacción. Siembra también una muestra del testigo que consideres apropiado para ayudarte a identificar las manchas en la placa. Marca la siembra con lápiz y desarrolla la placa en el solvente proporcionado (rotulado "ELUENT", acetato de isobutilo / acetato de isoamilo, 1:1). Calienta la placa con la pistola de calor (¡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 aforo. Toma las precauciones de uso necesarias.

Cuando se agrega hexacianoferrato(II) de potasio, $K_4[Fe(CN)_6]$, a una solución de iones cinc, se forma inmediatamente un precipitado de un único compuesto. Debes determinar la composición estequiométrica del mismo, que no contiene agua de cristalización. La reacción de precipitación es cuantitativa y tan rápida que puede ser utilizada para titular. El punto final se detecta con un indicador redox, pero la concentración de hexacianoferrato(II) de potasio debe determinarse con anterioridad.

Preparación de la solución 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 transfírela cuantitativamente al matraz aforado de 100,00 mL. Toma una muestra de 10,00 mL de la solución de hexacianoferrato(II). Agrega 20 mL de ácido sulfúrico 1 M y dos gotas del indicador ferroína. Titula con la solución de Ce^{4+} 0.05136 M. Repite la titulación las veces que sean necesarias. El Cerio(IV) es un oxidante fuerte en medio ácido, generando $Ce(III)$.

- Registra los volúmenes consumidos de solución de Ce^{4+} .
- Escribe la ecuación de la reacción de titulación. ¿Cuál era la masa de tu 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 mL de la solución de hexacianoferrato(II). Agrega 20 mL de ácido sulfúrico 1 M, tres gotas de difenilamina y dos gotas de la solución de $K_3[Fe(CN)_6]$. (El indicador solamente actúa si la muestra contiene algo de hexacianoferrato(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$). Titula lentamente con la solución de zinc hasta coloración violeta azulada. Repite la titulación las veces que sean necesarias.

- Registra los volúmenes consumidos de la solución de zinc.
- Interpreta la titulación 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: Manipula todas las soluciones problema como si fueran tóxicas y corrosivas. Usa el recipiente de descarte de residuos apropiado cuando quieras deshacerte de ellas. La pistola de calor genera aire a 500 °C. No apuntes la pistola a partes del cuerpo o a materiales combustibles. Ten cuidado con la punta de la pistola, que estará muy caliente. Coloca siempre un trozo de piedra porosa (rotulada "pumice") en los líquidos antes de calentarlos para evitar salpicaduras. Nunga orientes la boca de un tubo de ensayo hacia otra persona.

Tienes ocho soluciones acuosas desconocidas. Cada solución contiene solamente un compuesto. El mismo ión 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^-

Dispones de tubos de ensayo adicionales y puedes calentarlos, pero no hay reactivos adicionales, excepto agua destilada y papel pH.

Identifica los compuestos de las soluciones 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 soluciones problema pueden contener impurezas menores debidas al contacto con el aire. La concentración de todas las soluciones es aproximadamente 5 % en masa, por lo que puedes esperar precipitados claramente observables de los componentes principales. En algunos casos, la precipitación no se produce instantáneamente; algunas sustancias pueden permanecer en solución sobresaturada durante algún tiempo. No saques conclusiones negativas demasiado rápido, espera 1-2 minutos. Observa cuidadosamente cualquier indicio de reacción.

Recuerda que calentando se aceleran todos los procesos, se aumenta la solubilidad de la mayoría de las sustancias y que 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⁺	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sb ³⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	
CH ₃ COO ⁻														HR		↓	↓	↓				↓
C ₂ O ₄ ²⁻			3.6	↓					↓	(Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
NO ₂ ⁻	HR				HR			HR		↓	↓			HR	↓	↓	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																						
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓	↓	1.4	2.6	↓	1.6		↓		0.16	↓	↓	↓
SO ₄ ²⁻						0.21													↓	↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR	1.0	HR	HR	HR		↓	HR		↓	↓	↓	↓	↓	HR	↓	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																
MnO ₄ ⁻	HR						HR	↓	↓	R		HR				R	R	R		↓	↓	↓
Br ⁻																					0.98	
I ⁻											R			↓	↓	1.0	↓	↓			↓	↓

Casillas en blanco: Compuesto soluble.

↓: Formación de precipitado

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. Sólo 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: ARG-

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 CCD y déjala sobre tu mesada para que los organizadores la califiquen.

Nombre:

Código: ARG-

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 en base a estos experimentos

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

- a) Si
- b) No
- c) No se puede decidir en base a 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 consumidos es (V_1):

b) Ecuación química de la reacción de titulación:

Calcula la masa de la muestra:

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

c) Volúmenes consumidos de Zinc:

El promedio de los volúmenes consumidos es (V_2):

d) Marca la respuesta correcta en cada caso.

La difenilamina cambia de color en el punto final

- a) porque aumenta la concentración de iones Zn^{2+} .
- b) porque disminuye la concentración de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- c) porque aumenta la concentración de iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
- d) porque se libera el indicador de un complejo.

Nombre:

Código: ARG-

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

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

Al comienzo de la titulación, el potencial redox de la cupla hexacianoferrato(III)/hexacianoferrato(II) es menor que el de la difenilamina.

- a) Verdadero
- b) Falso

e) Determina la fórmula del precipitado. Muestra tus cálculos.

La fórmula del precipitado es:

Material reemplazado

Firma del estudiante

Firma del Supervisor

Nombre:

Código: ARG-

Problema 3

15 % del total

Prob 3
108

Llena esta Tabla sólo cuando hayas terminado con todas tus asignaciones.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión								