

40th International Chemistry Olympiad

40 OLIMPIADA INTERNACIONAL DE QUÍMICA

Problemas Prácticos

MEXICO

¡ BUENA SUERTE !

15 Julio 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 **HASTA** que se dé la orden de **START**. Debes dejar 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 pluma 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 tarja más próxima.
- Usa los **recipientes de residuos (waste containers)** 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 tu técnica experimental sea perfecta.
- En principio, no está previsto suministrar reactivos y material de laboratorio **adicionales**. Una 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 garrafones para rellenado
Guantes de Latex (solicita reemplazo si eres alérgico al látex)
Frascos de residuos etiquetados(waste containers) para el Problema 1 (líquidos orgánicos) y para el Problema 3 (todos los líquidos)
Recipiente para descartar vidrios rotos y capilares
En tu lugar de trabajo:
Anteojos de seguridad
Pistola de calor (HEAT GUN) amarilla , colocada arriba
Plumón marcador de vidrio
Lápiz y regla
Cronómetro, pregunta al supervisor cómo funciona. (Puedes quedártelo)
Pinza de metal
Espátula
Varilla o agitador de vidrio
Azulejo
Papel Tissue
Agua destilada en una piseta
9 tubos Eppendorf en una gradilla de espuma
Placa de cromatografía en una bolsa ziplock rotulada
Jeringa de plástico (100 cm ³) con un disco filtrante de polipropileno
Propipeta
14 pipetas Pasteur graduadas de plástico
Caja 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 cromatografía
10 capilares
2 probetas (25 mL)
3 Erlenmeyers (200 mL)
Vaso de precipitado (250 mL)
2 vasos de precipitados (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

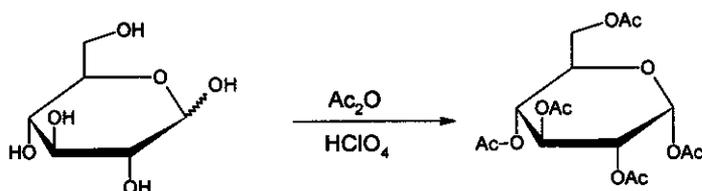
Para grupos de 4-6 estudiantes	Frases R	Frases S
Solución de ferroína 0,025 mol / L	52/53	
Solución de difenilamina 0,2 %, (C ₆ H ₅) ₂ NH en H ₂ SO ₄ conc.	23/24/25-33-35-50/53	26-30-36/37-45-60-61
Solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1 mol / L	32	
Piedra porosa (rotulada "pumice")		
En tu lugar de trabajo:		
50 mg de ZnCl ₂ anhidro en un tubo de ensayo pequeño (en la gradilla de espuma, rotulado con el código de estudiante)	22-34-50/53	36/37/39-26-45-60-61
100 mg de pentaacetato de β-D-glucopiranososa (rotulada "BPAG")		
3,00 g de glucosa anhidra, C ₆ H ₁₂ O ₆ , en un vial (pre pesada)		
(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 mol/L (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

Indicación de riesgos particulares			
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		
Combinación de riesgos particulares			
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
Indicaciones de precauciones de seguridad			
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.
Combinación de precauciones de seguridad			
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

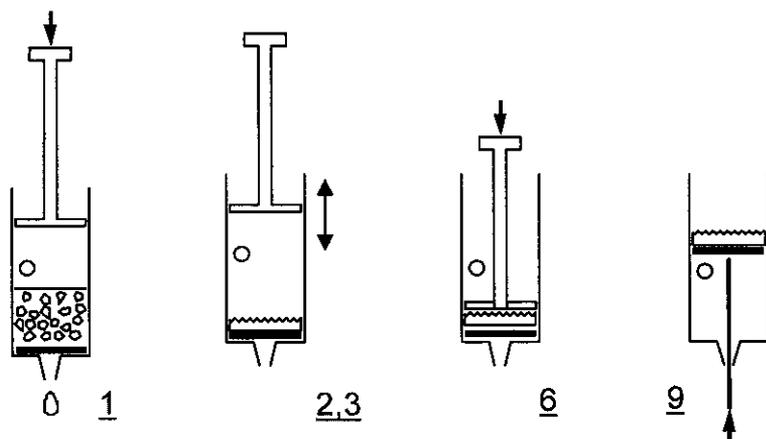
Síntesis de pentaacetato de α -D-glucopiranososa



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

A los 12 mL de anhídrido acético contenidos en un Erlenmeyer, agrega 12 mL de ácido acético glacial, mézclalos y añádeles 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. Después de agregar este catalizador, 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. Para iniciar la cristalización raspa las paredes del vaso con la varilla, y deja cristalizar durante 10 min. Filtra y lava el producto con dos porciones de 10 mL de agua, cada una, usando la jeringa y el disco poroso filtrante de polipropileno.

Filtración usando una jeringa de plástico



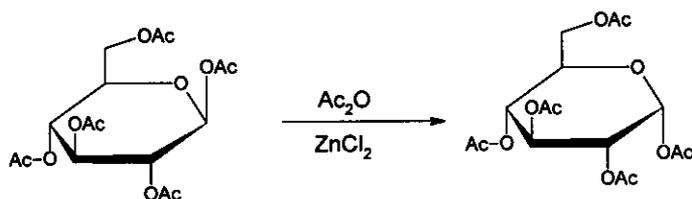
- Retira el émbolo. Llena la jeringa desde arriba con la suspensión que vas a filtrar. La jeringa puede llenarse hasta el nivel del orificio. Reubica el émbolo en la jeringa.
- Tapa el agujero con tu dedo y presiona el émbolo justo hasta el orificio.
- Destapa el orificio y jala el émbolo hacia fuera pero no dejes entrar aire a través del filtro.
- Repite los pasos 2-3 varias veces para eliminar todo el líquido.
- Repite los pasos 1-4 hasta tener 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.

- a) Guarda sólo tu producto en la caja petri rotulada con tu código. Déjala sobre tu lugar de trabajo. Los organizadores lo secarán, pesarán y evaluarán su pureza.
- b) Calcula el rendimiento teórico (masa) de tu producto en gramos.

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g/mol}, M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}, M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$$

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

El pentaacetato de α -D-glucopiranososa se puede sintetizar alternativamente a partir del pentaacetato del β -D-glucopiranososa. En este experimento se hará un estudio cinético de esta reacción, seguido por cromatografía de capa delgada.



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 del pentaacetato β -D-glucopiranososa puro ("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 resévalo.

Coloca el tubo de ensayo en el equipo de calentamiento que se encuentra en la campana más cercana a tu puesto de trabajo, el cual está ajustado a 70°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 y las irás colocando en otros tubos Eppendorf, mezclando inmediatamente cada una de las muestras con 0,5 mL de metanol para detener la reacción.

Coloca las muestras recolectadas en una placa de sílica gel para cromatografía para estudiar la cinética de la reacción. Aplica también muestras de los compuestos de referencia que consideres necesarios para ayudarte a identificar las manchas en la placa. Marca la siembra con lápiz y desarrolla la placa en el eluyente proporcionado (rotulado "ELUENT", acetato de isobutilo / acetato de isoamilo, 1:1). Calienta la placa con la pistola de calor (**¡hazlo en la campana!**) para revelar las manchas (el color es estable). Tu placa será calificada por lo que si lo consideras necesario, puedes solicitar una segunda placa sin ser penalizado.

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

Problema 2

Atención: tu pipeta volumétrica tiene dos marcas de aforo. Para registrar el volumen exacto, suspende la caída de líquido al llegar a la segunda marca y no permitas que salga todo el líquido. Por otra parte la bureta tiene una llave que al girar, sube y baja para controlar la salida del líquido.

Cuando se añade hexacianoferrato(II) de potasio, $K_4[Fe(CN)_6]$, a una disolución que contiene iones zinc, se forma inmediatamente un único compuesto que es un precipitado insoluble. Tu trabajo consiste en encontrar la fórmula estequiométrica de este precipitado que 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 antes deberás determinar la concentración de la solución de hexacianoferrato(II) de potasio.

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

Disuelve la muestra sólida de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ($M = 422,41$ g/mol) en el erlenmeyer pequeño y transfiere cuantitativamente su contenido a un matraz aforado de $100,00$ cm³. En cada uno de los tres erlenmeyer grandes, coloca una alícuota de $10,00$ cm³ de la disolución de hexacianoferrato (II), 20 cm³ de la disolución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³ y dos gotas de disolución de indicador ferroína. Titula con la solución $0,05136$ mol/dm³ de Ce^{4+} . Repite la titulación las veces que consideres necesarias. El Cerio(IV) es un oxidante fuerte y, en medio ácido, se transforma en $Ce(III)$.

- Anota los volúmenes de solución de Ce^{4+} gastados.
- Escribe la ecuación de la reacción de titulación. Calcula la masa de la muestra de $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ utilizada.

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

Toma una alícuota de $10,00$ cm³ de la disolución de hexacianoferrato(II), añádele 20 cm³ de disolución de ácido sulfúrico 1 mol/dm³, tres gotas del indicador difenilamina y dos gotas de la disolución de $K_3[Fe(CN)_6]$. El indicador sólo actúa si la muestra contiene algo de hexacyanoferrate(III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Titula lentamente con la solución de zinc. Continúa hasta que aparezca coloración violeta azulado. Repite la titulación cuantas veces lo consideres necesario.

- Anota los volúmenes de la solución de zinc gastados.
- Interpreta la titulación contestando las preguntas de la hoja de respuestas.
- Determina la fórmula del precipitado.

Problema 3

Precaución: Maneja todas las disoluciones problema como si fueran tóxicas y corrosivas. Utiliza el recipiente de residuos apropiado cuando quieras deshacerte de ellas. El secador de pelo (heat gun) genera aire a 500 °C. No dirijas el chorro de aire a ninguna parte de tu cuerpo ni a materiales combustibles.

La boquilla del secador estará muy caliente.

Coloca siempre un pedazo de piedra porosa (pumice) en los líquidos antes de calentarlos para evitar salpicaduras. Nunca orientes la boca de un tubo de ensayo hacia una persona.

Tienes ocho disoluciones acuosas desconocidas. Cada una contiene sólo un compuesto. El mismo ión puede estar presente en más de una disolución. Cada compuesto consta de sólo 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 y puedes calentarlos. No tienes ningún otro reactivo adicional (sólo agua destilada y papel para medir pH de las soluciones cuando lo consideres necesario).

Identifica los compuestos de las disoluciones 1-8. Utiliza la tabla de datos de la página siguiente para solubilidades e información adicional de algunos iones. 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 aproximadamente del 5 % en masa, por lo que puedes esperar precipitados claramente observables. En algunos casos, la precipitación no es instantánea ya que 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 al calentar 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.

Datos y solubilidad (en g de sustancia / 100 g agua) (todo 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					↓ R				HR	↓		0.41 (Y)	↓ R	↓	↓				↓
NO ₃ ⁻																								
F ⁻		0.13		↓	0.5		↓	4.0	1.0	↓ (W)	↓ (W)	1.4	2.6	↓	1.6	↓			↓			0.16	↓	↓
SO ₄ ²⁻							0.21										0.84	↓	↓	↓		↓	↓	
PO ₄ ³⁻	HR	↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓		↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
HPO ₄ ²⁻		↓		↓	↓		↓	↓	↓	↓ (W)	↓	↓ (P)	↓	↓	↓		↓ (Y)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
H ₂ PO ₄ ⁻					HR		1.0	HR	HR		↓ (W)	HR	HR	↓	↓		↓ (Y)	↓	↓	↓	HR	HR	↓	↓
ClO ₄ ⁻						2.1																		
MnO ₄ ⁻	HR							HR	↓ R	R		HR					0.91	R	R	R		↓ R		
Br ⁻																	↓	↓	↓			0.98		
I ⁻										R				↓ R			↓ (Y)	1.0	↓ (Y)				↓ (Y)	↓ (B)

En blanco: compuesto soluble ↓: compuesto insoluble R: Reacción redox a temperatura ambiente
HR: Soluble a temp. ambiente . Si se calienta se produce una reacción con algún efecto observable (no necesariamente precipitación). Sólo se indican valores de solubilidad comprendidos entre 0.1 and 4
Colores de precipitados que difieren mucho de sus iones hidratados:
(B) = negro, **(P)** = violeta, **(W)** = blanco, **(Y)** = amarillo claro , **(Y)** = amarillo.

Nombre:

Código: MEX-

Problema 1

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)

Rendimiento 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,

Nombre:

Código: MEX-

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

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

Nombre: _____

Código: MEX- _____

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 ocurrida 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: MEX-

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

a) Oxidada

b) Reducida

c) Complejada con un metal

Al inicio de la valoración redox el potencial del par redox hexacioanoferrato(III)/hexacioanoferrato(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 relleno:

Firma del estudiante:

Firma supervisor:

Nombre:

Código: MEX-

Problema 3

15 % del total

Prob 3
108

Llena esta tabla sólo hasta el momento en que hayas terminado todas tus deducciones:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Catión								
Anión								