

19th – 29th July 2018
Bratislava, SLOVAKIA
Prague, CZECH REPUBLIC

www.50icho.eu

PRUEBA EXPERIMENTAL

País:	
Nombre (como en el pasaporte):	
Código de estudiante:	
Idioma:	



50^a IChO 2018

Olimpiáda Internacional de Química
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN



Instrucciones Generales

- Este librito de examen contiene 27 páginas.
- Antes de empezar el examen, tendrás 15 minutos adicionales para leer el librito. **No comiences a trabajar, escribir, ni hacer cálculos durante este tiempo, porque si lo haces serás descalificado.**
- Puedes empezar a trabajar en cuanto se te de la orden para hacerlo (comando **Start**).
- Tienes **5 horas** para realizar el examen.
- Puedes realizar los problemas en el orden que quieras, pero sugerimos que comiences con el Problema 1.
- Todos los resultados y respuestas deben ser escritos claramente **con lapicera y en las áreas asignadas** dentro de las hojas de examen. Las respuestas escritas por fuera de los recuadros no van a ser calificadas.
- No utilices ni lápiz ni marcador para escribir las respuestas. Utiliza solamente la lapicera y la calculadora provistas.
- Tienes tres hojas de papel para utilizar como borrador. Si necesitas más, puedes usar la parte de atrás de la letra del examen. **Recuerda que nada de lo que esté escrito fuera de los recuadros asignados va a ser calificado.**
- La versión oficial del examen en inglés está disponible a pedido, solamente a los efectos de aclarar dudas.
- Si necesitas salir del laboratorio (para ir al baño, tomar agua o comer algo) avísale al asistente de laboratorio y alguien te acompañará.
- **Debes seguir las reglas de seguridad** establecidas por el reglamento de la IChO. Si no cumples con alguna de estas reglas, vas a recibir una **única advertencia**. Luego de esta advertencia, cualquier violación a estas reglas hará que seas expulsado del laboratorio y **serás calificado con un cero en el examen experimental**.
- Los reactivos y material de laboratorio, a menos que se especifique lo contrario, serán recargados o reemplazados sin penalización solamente la primera vez. A partir de la segunda se te restará 1 punto en cada una, de un total de 40.
- Los asistentes de laboratorio avisarán cuando falten 30 minutos para que la prueba termine (comando **Stop**).
- Debes dejar de trabajar inmediatamente de que se anuncie la señal de final de la prueba (**Stop**). Si no dejas de trabajar o escribir dentro del primer minuto, tu examen será anulado.
- Luego de que se haya dado la orden de terminar, un asistente de laboratorio vendrá a firmar tu hoja de respuestas. Una vez que tu y el asistente la hayan firmado, guarda el librito del examen en el sobre y entrégalo para ser evaluado, junto con tus productos y placas de TLC.



Reglas de seguridad y comportamiento en el laboratorio

- Tienes que usar túnica y mantenerla abotonada. El calzado debe cubrir por completo tus pies y tobillos.
- Siempre tienes que usar los lentes de seguridad o de receta. No uses lentes de contacto.
- No comas o tomes bebidas en el laboratorio. No está permitido comer chicle.
- Trabaja solamente en el área asignada. Mantén ordenadas las áreas de trabajo personal y compartida.
- No se permite realizar experimentos que no sean los que están descritos en el examen. No puedes modificar los experimentos.
- No se puede pipetear con la boca, obviamente. Usar la propipeta.
- Limpiar las salpicaduras o vidrio roto inmediatamente, tanto de la mesada como del piso.
- Todos los desechos deben ser descartados adecuadamente para evitar contaminaciones o accidentes. Las sustancias solubles o miscibles con agua se pueden descartar por la pileta. Otras deberán ser descartadas en los contenedores correspondientes.



Definición de peligros GHS

The GHS hazard statements (H-phrases) associated with the materials used are indicated in the problems. Their meanings are as follows.

Physical hazards

- H225 Highly flammable liquid and vapour.
- H226 Flammable liquid and vapour.
- H228 Flammable solid.
- H271 May cause fire or explosion; strong oxidizer.
- H272 May intensify fire; oxidizer.
- H290 May be corrosive to metals.

Health hazards

- H301 Toxic if swallowed.
- H302 Harmful if swallowed.
- H304 May be fatal if swallowed and enters airways.
- H311 Toxic in contact with skin.
- H312 Harmful in contact with skin.
- H314 Causes severe skin burns and eye damage.
- H315 Causes skin irritation.
- H317 May cause an allergic skin reaction.
- H318 Causes serious eye damage.
- H319 Causes serious eye irritation.
- H331 Toxic if inhaled.
- H332 Harmful if inhaled.
- H333 May be harmful if inhaled.
- H334 May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled.
- H335 May cause respiratory irritation.
- H336 May cause drowsiness or dizziness.
- H351 Suspected of causing cancer.
- H361 Suspected of damaging fertility or the unborn child.
- H371 May cause damage to organs.
- H372 Causes damage to organs through prolonged or repeated exposure.
- H373 May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.

Environmental hazards

- H400 Very toxic to aquatic life.
- H402 Harmful to aquatic life.
- H410 Very toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H411 Toxic to aquatic life with long lasting effects.
- H412 Harmful to aquatic life with long lasting effects.



Reactivos

Para todos los problemas

Reactivo	Etiqueta	frase de seguridad ¹ GHS
Agua destilada en: Piseta (mesada) Botella de plástico (mesada) Bidón de plástico (campana)	Water	no presenta riesgos

Para el Problema P1 (en el canasto blanco a menos que se indique lo contrario)

Reactivo	Etiqueta	frase de seguridad GHS ¹
Ethanol , 100 cm ³ en piseta (mesada)	Ethanol	H225, H319
2-Acetonaphthone: ca. 0.002 g en vial de vidrio, estándar para TLC 0.500 g en vial de vidrio	Standard A	H302, H315, H319, H335, H411
	Reactant A	
2,4-Dinitrophenylhydrazine , conteniendo 33% (m/m) de agua, 0.300 g en vial de vidrio	DNPH	H228, H302
Disolución de hipoclorito (lavandina), 4,7% en NaClO , 13,5 cm ³ en frasco ámbar	Bleach	H290, H314, H400
Ethyl acetate , 15 cm ³ en frasco ámbar	EtOAc	H225, H319, H336
Eluent fase móvil para TLC, hexanos/acetato de etilo 4:1 (v/v), 5 cm ³ en frasco ámbar	TLC eluent	H225, H304, H315, H336, H411 ²
5% Na₂CO₃ , disolución acuosa, 20 cm ³ en frasco de plástico	5% Na₂CO₃	H319
20% HCl , disolución acuosa, 15 cm ³ en frasco de plástico	20% HCl	H290, H314, H319, H335 y otras

Para el Problema P2 (en el canasto verde)

Reactivos	Etiqueta	frase de seguridad GHS ¹
luminol 8 mmol dm ⁻³ en disolución acuosa de NaOH 0.4 mol dm ⁻³ , 50 cm ³ en frasco de plástico	Luminol in NaOH	H290, H315, H319
disolución acuosa de CuSO₄ 2.00 mmol dm ⁻³ , 25 cm ³ en frasco de plástico	Cu	no presenta riesgos
disolución acuosa de H₂O₂ 2.00 mol dm ⁻³ , 12 cm ³ en frasco de plástico	H₂O₂ conc.	H302, H315, H318
disolución acuosa de cysteine hydrochloride 0.100 mol dm ⁻³ , 12 cm ³ en frasco de plástico	Cys conc.	no presenta riesgos
Water , 50 cm ³ en frasco de plástico	Water	no presenta riesgos

¹ Ver página 3 para la definición de peligros GHS.

² GHS para hexanos.



Para el Problema P3 (en el canasto gris a menos que se indique lo contrario)

Reactivos	Etiqueta	GHS hazard statements ¹
Sample of mineral water, 400 cm ³ en frasco de plástico (bench)	Sample	no presenta riesgos
3 mol dm ⁻³ NH ₄ Cl / 3 mol dm ⁻³ NH ₃ disolución acuosa, 15 cm ³ en frasco de plástico	Buffer	H302, H319, H314, H400
NaCl, sólido, 10 g en frasco de plástico	NaCl	H319
Eriochrome black T, indicador en frasco de plástico	EBT	H319
Bromothymol blue, disolución de indicador, en frasco de plástico	BTB	H302, H315, H319
disodium ethylenediamine tetraacetate disolución estándar de concentración 5.965 × 10 ⁻³ mol dm ⁻³ , 200 cm ³ en frasco de plástico (mesada)	EDTA	H302, H315, H319, H335
NaOH disolución estándar de concentración 0.2660 mol dm ⁻³ , 250 cm ³ en frasco de plástico (mesada)	NaOH	H314
acidic cation exchange resin, resina de intercambio en su forma ácida, 50 cm ³ de la resina ya hinchada en agua destilada en frasco de plástico	Catex	H319

Equipamiento

Para todos los problemas (en el estante a menos que se indique lo contrario)

Equipamiento compartido	Cantidad
Toallas de papel	1 caja cada 2–4
papelera (mesada, al lado de la pileta)	1 cada 4
guantes de nitrilo (campana)	1 caja en cada laboratorio
Equipamiento personal	
Lentes de seguridad	1
soporte de pipetas (mesada)	1
propipeta de goma	1
Vaso de vidrio de 100 cm ³ conteniendo: varilla de vidrio, cuchara de plástico, espátula, pinza, marcador, lápiz, regla	1 cada uno

Para el Problema P1 (en el canasto blanco a menos que se indique lo contrario)

Equipamiento compartido	Cantidad
lámpara UV lamp (campana)	1 cada 12
Sistema de vacío (manguera de silicona con llave de plástico, mesada)	1 cada 2
Equipamiento personal	
Agitador magnético con calefacción (mesada) con: Termocupla (sensor de temperatura),	1 cada uno



Cristalizador de vidrio con clip de papel	
Soporte metálico (mesada) con: agarradera pequeña y nuez agarradera grande y nuez	1 cada uno
Organic waste botella de plástico (mesada)	1
anillo metálico	1
Balón de fondo redondo, 50 cm ³ , con barra magnética	1
Probeta, 10 cm ³	1
Refrigerante para reflujo	1
Embudo de decantación, 100 cm ³ , con tapón	1
Erlenmeyer, 50 cm ³	1
Erlenmeyer, 25 cm ³	1
Erlenmeyer con junta esmerilada, 50 cm ³	1
Embudo de vidrio	1
Kitasato, 100 cm ³	1
Adaptador de goma para el Kitasato	1
Embudo de placa (vidrio fritado), porosidad S2 (etiqueta blanca)	1
Embudo de placa (vidrio fritado), porosidad S3 (etiqueta anaranjada)	1
Vaso de Bohemia, 50 cm ³ , con placa de Petri para tapa	1
Vaso de Bohemia, 150 cm ³	1
capilar graduado para TLC, 5 µL	3
Bolsa con cierre, con 5 tiras de papel pH y escala	1
Bolsa con cierre, con 2 placas para TLC	1
Pipetas Pasteur de vidrio	4
Bulbo de goma	1
Vial de vidrio etiquetado como Student code B para el producto de la reacción del haloformo	1
Vial de vidrio etiquetado como Student code C para el producto de la reacción con el reactivo de Brady	1

Para el Problema P2 (en el canasto verde a menos que se indique lo contrario)

Equipamiento personal	Cantidad
Cronómetro	1
Termómetro digital y papel con su constante de calibración	1
Matraz aforado, 50 cm ³	1
Pipeta aforada, 5 cm ³ (mesada, en el soporte para pipetas)	1
Pipeta graduada, 5 cm ³ (mesada, en el soporte para pipetas)	3
Pipeta graduada, 1 cm ³ (mesada, en el soporte para pipetas)	2
Frasco de plástico etiquetado como H₂O₂ dil. para la disolución preparada de H ₂ O ₂ , 50 cm ³	1



Frasco de plástico etiquetado como Cys dil. para la disolución preparada de cysteine.HCl, 50 cm ³	1
Tubo de ensayo de plástico negro y tapa, 15 cm ³	1
Tubo de centrifuga de plástico sin tapa, 1.5 cm ³	1
Vaso de plástico, 25 cm ³	1
Erlenmeyer, 100 cm ³	1

Para el Problema P3 (en canasto gris a menos que se indique lo contrario)

Equipamiento personal	Cantidad
Soporte metálico (mesada) con: Rectángulo de papel blanco Soporte de bureta Bureta, 25 cm ³	1 (cada uno)
Pipeta aforada, 50 cm ³ (mesada, en soporte de pipetas)	1
Pipeta aforada, 10 cm ³ (mesada, en soporte de pipetas)	1
Embudo de vidrio	1
Probeta, 5 cm ³	1
Matraz de titulación (balón de fondo plano), 250 cm ³	2
Erlenmeyer, 250 cm ³	1
Embudo de placa (vidrio fritado), porosidad S1 (etiqueta azul)	1
Vaso de Bohemia, 100 cm ³	2
Vaso de Bohemia, 250 cm ³	1
Pipeta Pasteur de plástico con vástago fino, no graduada	2
Pipeta Pasteur de plástico con vástago grueso, graduada	1
Bolsa con cierre, con 5 tiras de papel pH y escala	1
Bolsa con cierre, con 5 tiras de papel absorbente	1
Waste catex frasco de plástico (mesada)	1

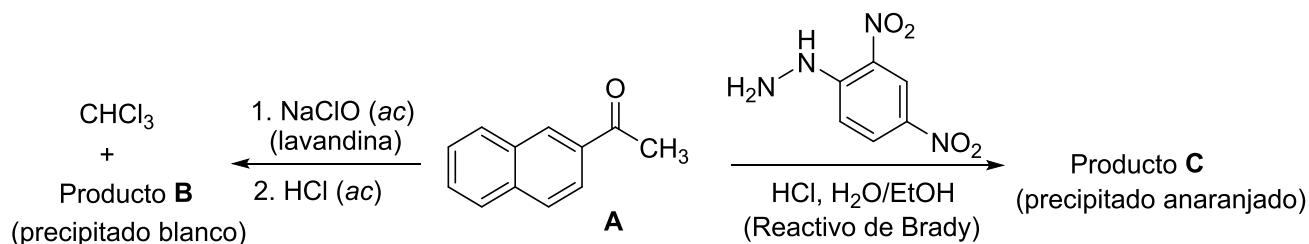


Problema práctico P1 14% del total	Pregunta	1.1	1.2	rendimiento	p. fus.	Total
	Puntaje	4	16	20	10	50
	Calificación					

Problema P1. Reacción del haloformo con hipoclorito

Las reacciones de identificación se han utilizado como métodos de identificación de grupos funcionales de compuestos desconocidos. En este problema, explorarás dos ejemplos de reacciones de identificación a escala preparativa, partiendo de (2-naftil)etanonas (**A**, 2-acetonaftona):

- La reacción del haloformo es una transformación típica de metilcetonas que reaccionan con una solución básica de un hipohalito para dar un ácido carboxílico (producto **B**) y un haloformo (trihalometano).
- La reacción del reactivo de Brady (solución ácida de 2,4-dinitrofenilhidrazina) con el grupo carbonilo de un aldehído o cetona, resulta en la formación de una hidrazona anaranjada que precipita del medio de reacción (product **C**).



P1.1 Dibuja las estructuras de los productos **B** y **C**.

Producto B	Producto C
-------------------	-------------------

Notas:

- El puntaje total otorgado se basará en los valores de los R_f de los compuestos **A** y **B** calculados a partir de la placa 1 de TLC, y en la calidad y cantidad de los productos entregados **B** y **C**.
- La calidad de tus productos se calificará a partir de la TLC y los puntos de fusión.
- La cantidad de hipoclorito que se te ha entregado no es suficiente para convertir la totalidad del reactivo **A** en el producto **B**. Deberás recuperar el reactivo **A** sin reaccionar, por medio de una



extracción ácido-base y aislarlo luego de la reacción con el reactivo de Brady, como la hidrazona **C**. La calificación se basará en el rendimiento combinado de los productos **B** y **C**.

Procedimiento

I. Reacción del haloformo

1. Enciende el agitador y ajusta la velocidad en 540 rpm. Sumerge el sensor de temperatura (termocupla) en el baño hasta llegar casi al fondo, sosteniendo el cable sobre la agarradera de arriba y ajusta la temperatura en 80 °C.
2. Transfiere los 0,500 g de 2-acetofenona del vial rotulado **Reactant A** al balón que contiene la barra magnética. Mide 3 cm³ de etanol (de la botella de lavado) en una probeta y úsalo para transferir cuantitativamente al balón el reactivo **A** remanente, usando una pipeta Pasteur.
3. Coloca el balón en el baño de agua caliente. Conecta el refrigerante al balón (no es necesaria la conexión de agua) y asegúralo en la parte superior con una agarradera grande que quede un poco floja, como se muestra en la Figura 1. Agita el compuesto **A** para que se disuelva.

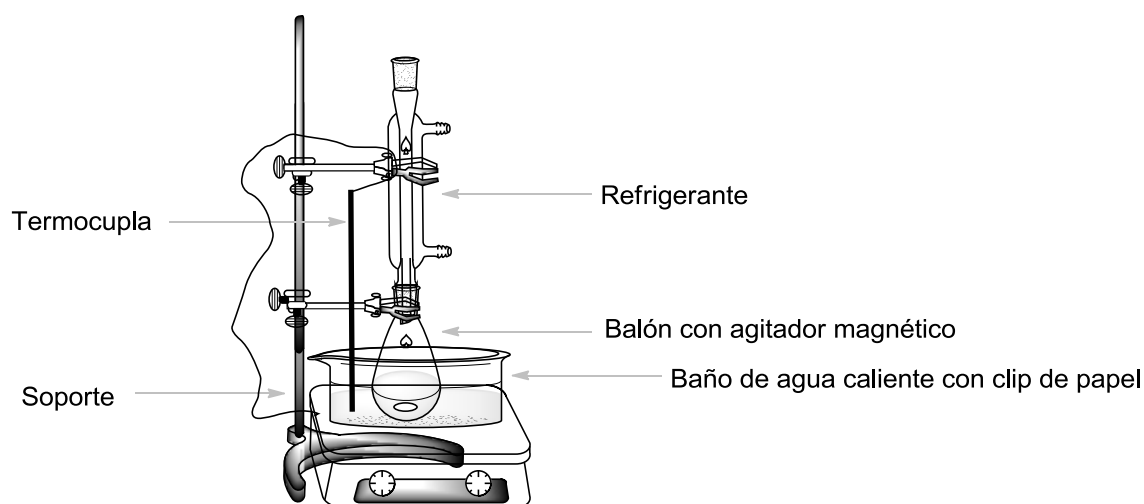


Figura 1. Esquema del equipo de calentamiento.

4. Cuando la temperatura del baño alcance los 75 °C, agrega lentamente toda la solución de NaClO (etiquetado como **Bleach**) a la mezcla de reacción por la parte superior del refrigerante, usando un embudo de vidrio pequeño. Calienta la mezcla de reacción a 75-80°C, con agitación continua durante 60 minutos.
5. Apaga el calentamiento, afloja un poco la agarradera superior y levanta el balón, retirándolo del baño de agua caliente. (*¡Precaución!* Toca sólo las agarraderas, el balón está caliente). Deja enfriar la mezcla durante 15 minutos.

II. Tratamiento de la mezcla de reacción.

1. Coloca el embudo de decantación en el aro metálico y abajo, un Erlenmeyer (no esmerilado) de 50 cm³. Usando un embudo de vidrio, trasvasa la mezcla de reacción al embudo de decantación. Puedes utilizar la pinza de metal para agarrar la barra magnética si queda sobre el embudo de vidrio. Mide 5 cm³ de acetato de etilo (**EtOAc**) y úsalos para enjuagar el balón de reacción. Agrega los líquidos de lavado al embudo de decantación usando una pipeta Pasteur de vidrio.



- Realiza la extracción y deja que las fases se separen. Recoge la fase acuosa en el Erlenmeyer de 50 cm³ (no esmerilado). Usando un embudo de vidrio pequeño, trasvasa la fase orgánica al Erlenmeyer de 25 cm³ a través de la boca superior del embudo de decantación. ¡Conserva ambas fases!
- Usando un embudo pequeño, devuelve la fase acuosa del Erlenmeyer de 50 cm³ al embudo de decantación. Mide otros 5 cm³ de acetato de etilo y repite la extracción (paso N° II.2). Combina las fases orgánicas juntas en el Erlenmeyer de 25 cm³. ¡Conserva ambas fases!
- Prepara la placa de TLC y verifícala antes de usarla. Las placas sin usar que estén dañadas serán reemplazadas si lo solicitas, sin penalización. Usa un lápiz para dibujar la línea de siembra y marca las posiciones para sembrar las muestras. Escribe el número **1** en un círculo y **tu código de estudiante** en la parte superior de la placa como se muestra en la Figura 2. Disuelve la muestra de 2-acetofenona que está en el vial (rotulado como **Standard A**) en aprox. 2 cm³ de etanol (aproximadamente 1 pipeta Pasteur de vidrio llena). Marca las tres posiciones para sembrar y etiquétalas como **A**, **O1** y **O2**. Siembra 1 μL (1 marca del capilar de 5 μL) de la muestra **Standard A** y de las fases orgánicas combinadas del paso II.3 (**O1**). Sembrarás **O2** más tarde.

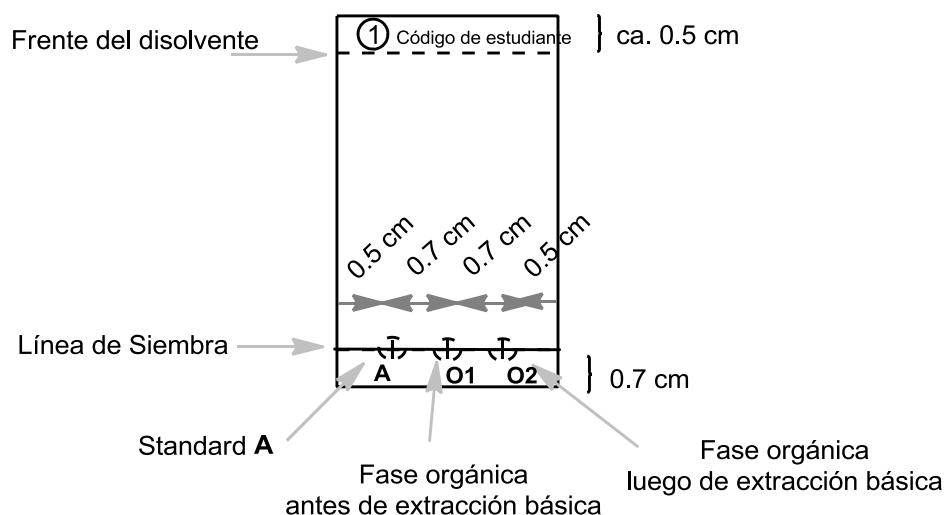


Figura 2. Instrucciones para la preparación de la placa de TLC.

- Extrae las fases orgánicas combinadas dos veces, con 5 cm³ de disolución de Na₂CO₃ 5 %. Recoge la fase acuosa en el mismo Erlenmeyer de 50 cm³ (sin esmeril) que contiene la fase acuosa de la primera extracción.
- Lava la fase orgánica en el embudo de decantación con 5 cm³ de agua destilada. Agrega la fase acuosa a los extractos acuosos combinados. A través de la parte superior del embudo de decantación, trasvasa la fase orgánica (**O2**) al Erlenmeyer de 50 cm³ con junta esmerilada. Siembra 1 μL de la solución **O2** en la placa de TLC preparada en el paso II.4 (Placa 1).
- Realiza el análisis por TLC. Coloca 2 cm³ de la fase móvil (etiquetada como **TLC eluent**) en el vaso de Bohemia de 50 cm³. Introduce la placa de TLC, tapa el vaso con la placa de Petri y deja que el solvente suba hasta aproximadamente 0,5 cm por debajo del borde de la placa. Retira la placa del vaso usando la pinza, marca el frente del disolvente y deja secar la placa al aire. Coloca la placa de TLC bajo la lámpara UV que está en la campana. Con un lápiz,



dibuja un círculo sobre todas las manchas que observas y calcula el valor del R_f del estándar **A** y del producto **B**. Guarda la placa TLC en la bolsa plástica.

Nota 1: El producto **B** puede correr con cola en la placa de TLC, por lo tanto, evita sembrar una cantidad excesiva de muestra.

Nota 2: En algunos casos, se pueden ver dos manchas adicionales de muy baja intensidad correspondientes a productos secundarios, en las fases orgánicas combinadas **O1** y **O2**. En ese caso, calcula el valor del R_f de las manchas más intensas.

Nota 3: Si la fase orgánica **O2** contiene material de partida **A** y, además, producto **B**, repite la extracción con disolución de Na_2CO_3 y agua (pasos No. II.5 y II.6). En este caso, realiza otra placa de TLC luego de esta extracción (Placa 2), sembrando solamente el estándar de **A** y la fase orgánica **O2**. Marca esta placa con el número **2** encerrado en un círculo y tu código de estudiante en la parte superior de la placa. Usa una nueva porción de fase móvil para realizar la placa de TLC 2.

P1.2 Responde las siguientes preguntas sobre tu(s) placa(s). A partir de la Placa 1, calcula los valores de los R_f del estándar **A** y del producto **B**. Expresa los resultados con 2 cifras decimales.

En base al análisis por TLC, tu fase orgánica O1 contiene:		
	SI	NO
Material de partida A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Producto B	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
En base al análisis por TLC, tu fase orgánica final O2 contiene:		
	SI	NO
Material de partida A	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Producto B	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Cálculo del $R_f(\mathbf{A})$		
$R_f(\mathbf{A}) =$		
Cálculo del $R_f(\mathbf{B})$		
$R_f(\mathbf{B}) =$		

III. Reacción con el reactivo de Brady

Atención: ¡Usa guantes! El reactivo de Brady tiñe la piel y todas las superficies. ¡Limpia cualquier salpicadura inmediatamente con etanol! Cambia tus guantes si es necesario.

Calienta el baño de agua a 80 °C. Introduce la barra magnética en el Erlenmeyer de 50 cm³ (con junta esmerilada) que contiene la fase orgánica **O2** del paso II.6 y agrega 0,300 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina (**DNPH**). En una probeta mide 10 cm³ de etanol. Usando una pipeta Pasteur de vidrio, enjuaga el vial de vidrio con 5 × 2 cm³ de etanol, para transferir toda la **DNPH** al Erlenmeyer. Coloca el Erlenmeyer en el baño de agua caliente y ajusta el refrigerante previamente enjuagado con etanol (como en el esquema de la Figura 1). Por el extremo superior del refrigerante, agrega 3



cm³ de HCl 20 % usando un embudo, y agita la mezcla de reacción a 80 °C durante 2 minutos. Empezarán a formarse cristales anaranjados finos del producto **C**. Apaga el calentamiento y levanta el balón de la reacción por encima del baño de agua (*¡Precaución!* Sólo toca las agarraderas, el balón está caliente). Deja que la mezcla de reacción se enfríe durante 15 minutos y luego ubícala en un baño de agua fría (preparado con agua de la canilla fría en un vaso de 150 cm³).

IV. Aislamiento de los productos

1. Verifica el pH de las fases acuosas combinadas del paso No. II.6. Acidifícala por agregando cuidadosamente disolución de HCl 20%, agitando la mezcla con una varilla (aprox. se necesitarán 2 cm³ de la solución de HCl), hasta llegar a pH = 2 (verifícalo con papel pH). Se formará un precipitado blanco del producto **B**.
2. Arma un aparato de filtración al vacío (Figura 3) usando un embudo de vidrio fritado de porosidad **S2** (tiene una marca blanca) y asegúralo al soporte con una agarradera pequeña. Conecta el kitasato a la fuente de vacío. Transfiere la suspensión del producto **B** (paso No. IV.1) dentro del embudo de vidrio fritado, deja que el sólido decante y abre la válvula de vacío. *Precaución:* avisa al asistente de laboratorio antes y después de manipular la válvula. Lava el sólido con 6 cm³ de agua destilada, hasta que el pH del filtrado sea aproximadamente 6. Mantén conectado el vacío durante aproximadamente 5 minutos para secar un poco el producto. Desconecta la fuente de vacío. Usa la espátula para transferir el producto blanco B a un vial de vidrio rotulado **Student code B** y déjalo descubierto sobre la mesada para que se seque. Descarta el filtrado en la pileta y lava el kitasato.

Nota: ¡sé cuidadoso y no raspes el vidrio fritado sobre tu producto!

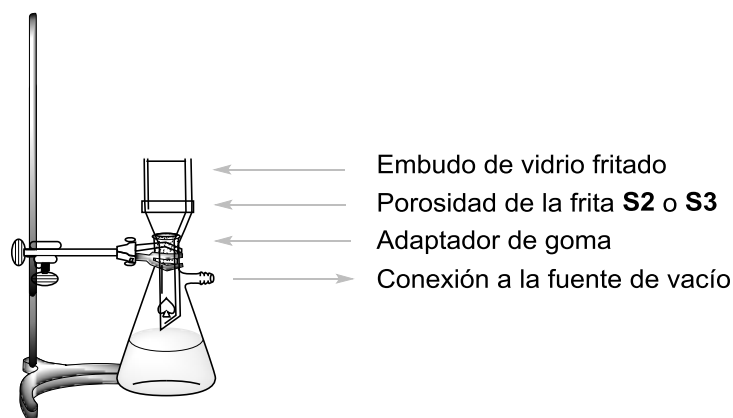


Figura 3. Armado del equipo de filtración al vacío.

3. Arma un aparato de filtración al vacío usando un embudo de vidrio fritado de porosidad **S3** (tiene una marca anaranjada), de manera similar al punto IV.2. Vierte la suspensión del producto **C** (paso No. III) en el embudo fritado, espera un minuto y abre la válvula de vacío. **NO** agites o raspes el sólido con la espátula mientras filtras o lavas porque el sólido puede pasar a través del filtro. Lava el precipitado tres veces con 5 cm³ de etanol (15 cm³ en total) hasta alcanzar pH neutro en las gotas de filtrado. Mantén conectado el vacío durante 5 minutos. Desconecta la fuente de vacío. Usa la espátula para transferir el producto C anaranjado a un vial de vidrio rotulado **Student code C** y déjalo descubierto sobre la mesada para que se seque. Deposita el filtrado en la botella rotulada **Organic waste**.



Nota: Si el producto atraviesa el vidrio fritado, filtra la suspensión una vez más. Si el producto sigue atravesando el filtro, llama al asistente del laboratorio.

Tu asistente de laboratorio se llevará los siguientes ítems y firmará tu hoja de respuestas:

- Viales de vidrio etiquetados **Student code B** y **C** con tus productos
- Las placas de TLC en una bolsa plástica etiquetada con tu código de estudiante (**Student code**)

Ítems entregados:

Producto **B**

Producto **C**

Placa de TLC 1

Placa de TLC 2 (opcional)

Firmas:

Estudiante

Asistente de Laboratorio



Estructura general del Experimento

En la Parte I, vas a diluir dos soluciones que son suministradas como concentradas. En la Parte II, vas a medir los tiempos de reacción de la *clock reaction* para dos conjuntos de concentraciones diferentes, definidos en la tabla que se presenta a continuación.

	Volúmenes en el tubo negro			En el tubo de centrifuga sin tapa	
	Water	Luminol en NaOH	Cys dil.	Cu	H ₂ O ₂ dil.
Experimento #1	3.00 cm ³	2.50 cm ³	3.30 cm ³	0.50 cm ³	0.70 cm ³
Experimento #2	3.30 cm ³	2.50 cm ³	3.30 cm ³	0.50 cm ³	0.40 cm ³

Es recomendable que antes de que empieces a medir los datos para el estudio definitivo, te familiarices con el procedimiento haciendo una corrida de prueba.

Debido a que la velocidad de reacción depende de la temperatura, debes anotar la temperatura exacta en todas las mediciones. La medición de la temperatura en las mezclas de reacción debe medirse INMEDIATAMENTE DESPUÉS de que hayas determinado el tiempo de reacción requerido para que aparezca el flash azul.

A la hora de analizar los datos, cada temperatura que midas con el termómetro digital debe corregirse sumándole la constante de calibración del termómetro. Dicha constante está impresa en un papel que está en el canasto del Problema 2.

Cada tiempo de reacción que midas $t(x\text{ }^\circ\text{C})$ a una temperatura $x\text{ }^\circ\text{C}$ (ya corregida) debe convertirse al tiempo en que se hubiera observado si la temperatura fuera $25\text{ }^\circ\text{C}$. Esta normalización de los tiempos de reacción para llevarlos a los tiempos a $25\text{ }^\circ\text{C}$ es una simple multiplicación de $t(x\text{ }^\circ\text{C})$ por un coeficiente de normalización $n_{x \rightarrow 25}$:

$$t(25\text{ }^\circ\text{C}) = n_{x \rightarrow 25} t(x\text{ }^\circ\text{C})$$

Los valores de $n_{x \rightarrow 25}$ correspondientes a varias temperaturas se encuentran listados en la Tabla P2 al final de este problema.

I. Dilución de las disoluciones stock concentradas

Las disoluciones de H₂O₂ (2,00 mol dm⁻³) y cisteína (0,100 mol dm⁻³) te fueron suministradas como concentradas, y etiquetadas como **H₂O₂ conc.** y **Cys conc.** Usando una pipeta aforada de 5 cm³ y el matraz aforado de 50,00 cm³, diluye con agua destilada 5,00 cm³ de cada disolución hasta un volumen de 50,00 cm³ y guarda las disoluciones preparadas en los frascos rotulados como **H₂O₂ dil.** y **Cys dil.**

Para realizar las tomas de disoluciones en las mediciones que vienen en los próximos pasos, asigna una pipeta graduada a cada una de las botellas. Las pipetas graduadas de 5 cm³ son para **Luminol in NaOH**, **Cys dil.**, y **Water**. Las pipetas graduadas de 1 cm³ son para **Cu** (2,00 mmol dm⁻³) y **H₂O₂ dil.**



II. El procedimiento de la “clock reaction”

Nota: Lee atentamente la Sección II entera antes de empezar los experimentos.

1. Coloca el tubo de plástico negro en un Erlenmeyer (que sirve para sostenerlo). Usando las pipetas asignadas, carga dicho tubo con los volúmenes de **Water**, **Luminol in NaOH** y **Cys dil.** correspondientes al experimento que estás realizando.
2. Coloca el tubo de centrifuga dentro del vaso de plástico, y carga el mismo con los volúmenes de las soluciones de **Cu** y **H₂O₂ dil.** correspondientes al experimento que estás realizando.
3. **Sin demorar**, coloca el tubo de centrifuga dentro del tubo negro – **con cuidado y evitando que se mezclen** las dos disoluciones!
4. Cierra el tubo negro con su tapa a rosca. Asegúrate de que el tubo esté bien cerrado porque vas a agitarlo. *Cuidado: No fuerces la tapa más allá de su tope*, porque puedes quebrar el tubo y presentará pérdidas. Si esto sucede, debes pedir un nuevo tubo inmediatamente (con la correspondiente penalización).
5. Prepara el cronómetro para iniciar una medición. Agita el tubo de plástico negro y en ese preciso instante inicia la medición del tiempo. Debes agitar vigorosamente durante los 10 segundos iniciales, para asegurar que ambas soluciones se mezclen perfectamente. Es crucial que no acortes el tiempo de agitación.
6. Vuelve a colocar el tubo negro dentro del Erlenmeyer, retira la tapa y mira la solución con mucha atención. Puede resultar de ayuda que tapes la luz del ambiente con tu mano para mejorar tu visión dentro del tubo. Eventualmente, verás un flash de luz azul a través de toda la solución. En ese preciso instante, detiene el cronómetro.
7. Inmediatamente, colca la punta metálica del termómetro digital dentro del tubo negro y mide la temperatura. Espera a que la lectura se estabilice (típicamente toma entre 10 y 30 s) y anota el tiempo de reacción y la temperatura de reacción.
8. Empleando la pinza, quita el tubo de centrifuga de adentro del tubo negro. Luego de cada experimento, vacía y lava ambos tubos y sécalos empleando toallitas de papel.

Procesamiento de los datos experimentales

P2.1 En la tabla que se presenta a continuación, anota los resultados experimentales obtenidos para el experimento #1. A la temperatura medida, súmala la constante de calibración del termómetro. Busca el coeficiente de normalización $n_{x \rightarrow 25}$ para cada temperatura en la Tabla P2 y calcula los tiempos normalizados a 25°C. En el caso atípico de que la temperatura que mediste no se encuentre listada en la Tabla P2, obtén el valor de $n_{x \rightarrow 25}$ pidiéndoselo a un ayudante de laboratorio.

Nota: Al igual que en una titulación, donde el criterio de tolerancia es $\pm 0.1 \text{ cm}^3$; aquí la tolerancia para los valores normalizados de tiempos en el experimento #1 es $\pm 2.3 \text{ s}$.

(Usa tantos replicados como consideres necesarios, teniendo en cuenta que no es obligatorio que completes todas las filas de la tabla. Los puntos se asignarán solo al valor que reportas como “valor aceptado para el tiempo de reacción normalizado”)



	Réplica	Tiempo de Reacción [s] Con 1 decimal	Temperatura Medida [°C] Con 1 decimal	Temperatura Corregida [°C] Con 1 decimal	Tiempo de Reacción Normalizado a 25 °C [s] Con 3 cifras significativas
Exp. #1	1				
	2				
	3				
	Valor aceptado para el tiempo de reacción normalizado en el experimento #1				

P2.2 En la siguiente tabla, anota los resultados experimentales, la temperatura corregida y calcula los tiempos de reacción normalizados a 25°C para el experimento #2.

Nota: Al igual que en una titulación, donde el criterio de tolerancia es $\pm 0.1 \text{ cm}^3$; aquí la tolerancia para los valores normalizados de tiempos en el experimento #2 es $\pm 3.0 \text{ s}$.

(Usa tantos replicados como consideres necesarios, teniendo en cuenta que no es obligatorio que completes todas las filas de la tabla. Los puntos se asignarán solo al valor que reportas como “valor aceptado para el tiempo de reacción normalizado”)

	Réplica	Tiempo de Reacción [s] Con 1 decimal	Temperatura Medida [°C] Con 1 decimal	Temperatura Corregida [°C] Con 1 decimal	Tiempo de Reacción Normalizado a 25 °C [s] Con 3 cifras significativas
Exp. #2	1				
	2				
	3				
	Valor aceptado para el tiempo de reacción normalizado en el experimento #2				

P2.3 Basándote en el procedimiento y en las concentraciones de las disoluciones stock (especificadas en la lista de reactivos y en la Parte I del procedimiento), calcula la concentración inicial de cisteína, cobre y H_2O_2 en ambos experimentos.

Expresa los tiempos de reacción aceptados (t_1 y t_2) de P2.1 y P2.2 en minutos y calcula las velocidades de reacción (v_1 y v_2), expresadas como las velocidades de consumo de la concentración de cisteína, en $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. Puedes asumir que la velocidad de consumo de cisteína a lo largo de la reacción es constante.



Si no pudiste encontrar la respuesta, escribe el valor de “11,50” para el experimento #1 y “5,500” para el experimento #2 y usa esos valores en tus futuros cálculos.

	Concentración Inicial [mmol dm ⁻³] 3 cifras significativas			Tiempo de reacción aceptado [min] 4 cifras significativas	Velocidad de reacción [mmol dm ⁻³ min ⁻¹] 4 cifras significativas
	Cisteína	Cobre [Cu]	H ₂ O ₂		
Experimento #1					
Experimento #2					

P2.4 Asumiendo que la velocidad de reacción se puede expresar como

$$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^p$$

usa tus datos experimentales para calcular el orden parcial de reacción p con respecto al H₂O₂. Escribe tu respuesta con 2 cifras decimales y muestra tus cálculos.

Respuesta: $p =$ Cálculos:

Una expresión de la ley de velocidad para el consumo de cisteína, que se aproxima mejor a la realidad, es más complicada y tiene la siguiente forma:

$$v = k_1[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] + k_2[\text{Cu}]$$

P2.5 Usando la información de la parte P2.3, evalúa la dependencia de v con [H₂O₂] como una función lineal para encontrar la pendiente y la ordenada al origen. Escribe en el siguiente recuadro el valor de dichos parámetros empleando 4 cifras significativas. Si no pudiste calcular los valores, usa “11,50” tanto para a como para b y usa dichos valores en los futuros cálculos.

Respuesta (no muestres los cálculos, pero incluye las unidades): $v = a[\text{H}_2\text{O}_2] + b$ $a =$ $b =$



- P2.6 Usa los valores numéricos de la parte P2.5 para evaluar las constantes de velocidad k_1 y k_2 .
Escribe en el recuadro de abajo sus valores empleando 3 cifras significativas.

Respuesta (incluyendo unidades):

$k_1 =$

$k_2 =$

Cálculos:



Tabla P2. Coeficientes de normalización $n_{x \rightarrow 25}$ para convertir tiempos de reacción medidos a diferentes temperaturas a los tiempos correspondientes a los de la reacción realizada a 25.0 °C. (Set #1 y Set #2 se refieren a los experimentos #1 y #2 respectivamente).

Temp. °C	Set #1	Set #2
22.0	0.8017	0.8221
22.1	0.8076	0.8274
22.2	0.8135	0.8328
22.3	0.8195	0.8382
22.4	0.8255	0.8437
22.5	0.8316	0.8492
22.6	0.8377	0.8547
22.7	0.8438	0.8603
22.8	0.8500	0.8659
22.9	0.8563	0.8715
23.0	0.8626	0.8772
23.1	0.8690	0.8829
23.2	0.8754	0.8887
23.3	0.8818	0.8945
23.4	0.8884	0.9004
23.5	0.8949	0.9063
23.6	0.9015	0.9122
23.7	0.9082	0.9182
23.8	0.9149	0.9242
23.9	0.9217	0.9303
24.0	0.9285	0.9364
24.1	0.9354	0.9425
24.2	0.9424	0.9487
24.3	0.9494	0.9550
24.4	0.9564	0.9613
24.5	0.9636	0.9676
24.6	0.9707	0.9740
24.7	0.9780	0.9804
24.8	0.9852	0.9869
24.9	0.9926	0.9934
25.0	1.0000	1.0000
25.1	1.0075	1.0066
25.2	1.0150	1.0133
25.3	1.0226	1.0200
25.4	1.0302	1.0268
25.5	1.0379	1.0336
25.6	1.0457	1.0404

Temp. °C	Set #1	Set #2
25.7	1.0536	1.0474
25.8	1.0614	1.0543
25.9	1.0694	1.0613
26.0	1.0774	1.0684
26.1	1.0855	1.0755
26.2	1.0937	1.0827
26.3	1.1019	1.0899
26.4	1.1102	1.0972
26.5	1.1186	1.1045
26.6	1.1270	1.1119
26.7	1.1355	1.1194
26.8	1.1441	1.1268
26.9	1.1527	1.1344
27.0	1.1614	1.1420
27.1	1.1702	1.1497
27.2	1.1790	1.1574
27.3	1.1879	1.1651
27.4	1.1969	1.1730
27.5	1.2060	1.1809
27.6	1.2151	1.1888
27.7	1.2243	1.1968
27.8	1.2336	1.2049
27.9	1.2430	1.2130
28.0	1.2524	1.2212
28.1	1.2619	1.2294
28.2	1.2715	1.2377
28.3	1.2812	1.2461
28.4	1.2909	1.2545
28.5	1.3008	1.2630
28.6	1.3107	1.2716
28.7	1.3207	1.2802
28.8	1.3307	1.2889
28.9	1.3409	1.2976
29.0	1.3511	1.3064
29.1	1.3615	1.3153
29.2	1.3719	1.3243
29.3	1.3823	1.3333

Temp. °C	Set #1	Set #2
29.4	1.3929	1.3424
29.5	1.4036	1.3515
29.6	1.4143	1.3607
29.7	1.4252	1.3700
29.8	1.4361	1.3793
29.9	1.4471	1.3888
30.0	1.4582	1.3983
30.1	1.4694	1.4078
30.2	1.4807	1.4175
30.3	1.4921	1.4272
30.4	1.5035	1.4369
30.5	1.5151	1.4468
30.6	1.5267	1.4567
30.7	1.5385	1.4667
30.8	1.5503	1.4768
30.9	1.5623	1.4869
31.0	1.5743	1.4972
31.1	1.5865	1.5075
31.2	1.5987	1.5179
31.3	1.6111	1.5283
31.4	1.6235	1.5388
31.5	1.6360	1.5495
31.6	1.6487	1.5602
31.7	1.6614	1.5709
31.8	1.6743	1.5818
31.9	1.6872	1.5927
32.0	1.7003	1.6038
32.1	1.7135	1.6149
32.2	1.7268	1.6260
32.3	1.7402	1.6373
32.4	1.7536	1.6487
32.5	1.7673	1.6601
32.6	1.7810	1.6716
32.7	1.7948	1.6833
32.8	1.8087	1.6950
32.9	1.8228	1.7068
33.0	1.8370	1.7186



Problema Práctico 3 13% del total	Pregunta	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	
	Puntaje	3	20	2	2	16	
	Calificación						
	Pregunta	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	Total
	Puntaje	4	20	2	4	2	75
	Calificación						

Problema P3. Identificación de agua mineral

En Eslovaquia existen varias fuentes registradas de aguas minerales y termales. Aquellas aguas minerales de composición balanceada y con cierto contenido de dióxido de carbono, natural o modificado, son comercializadas para su consumo. Estas aguas no contienen nitritos, nitratos, fosfatos, fluoruros ni sulfuros y tampoco contienen hierro ni manganeso.

La concentración (en masa) de los iones más importantes se reporta en la etiqueta de las botellas.

Tu tarea consiste en identificar la marca de tu muestra de agua mineral (entre las que están en la Tabla P3.1).

Nota: CO₂ fue previamente removido de la muestra.

Tabla P3.1. Concentración de iones en marcas seleccionadas de agua mineral eslovaca (reportadas por el proveedor).

No.	Marca	Concentración de iones, mg dm ⁻³						
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
1	Kláštorná	290	74	71	16	15	89	1 341
2	Budišská	200	50	445	50	25	433	1 535
3	Baldovská	378	94	90	0	78	215	1 557
4	Santovka	215	67	380	45	177	250	1 462
5	Slatina	100	45	166	40	104	168	653
6	Fatra	45	48	550	16	36	111	1 693
7	Ľubovnianska	152	173	174	5	10	20	1 739
8	Gemerka	376	115	85	0	30	257	1 532
9	Salvator	473	161	214	30	116	124	2 585
10	Brusnianska	305	101	187	35	59	774	884
11	Maxia	436	136	107	18	37	379	1 715

**Nota:**

- Al mostrar tus cálculos, utiliza la nomenclatura y símbolos preestablecidos en la letra del problema.
- En el canasto encontrarás una resina catiónica previamente hinchada (**Catex**) en su forma ácida. Utiliza una pipeta Pasteur de vástago grueso para transferir la resina a la probeta. Puedes agregar más agua destilada si es necesario (recuerda que la resina no debe secarse).
- Concentraciones de las disoluciones estándar:
 $c(\text{NaOH}) = 0,2660 \text{ mol dm}^{-3}$ $c(\text{EDTA}) = 5,965 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

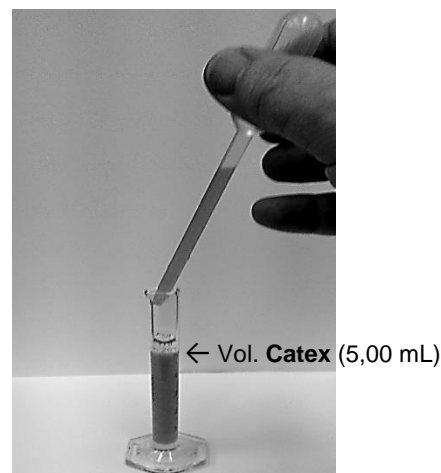
Procedimiento

1.a Mide $5,00 \text{ cm}^3$ de la resina Catex en la probeta (volumen V_1). Luego, utilizando agua destilada, transfiere cuantitativamente la resina a un matraz de titulación. Agrega un volumen adecuado de agua destilada de forma de que la suspensión pueda agitarse cómodamente, y de que puedas observar el color de la disolución sobrenadante.

1.b Agrega 3-4 gotas de azul de bromotimol (**BTB**) y aproximadamente 1 g (media cucharada) de NaCl sólido. Cuando el NaCl se disuelva, titula la suspensión con la disolución estándar de hidróxido de sodio (volumen V_2). El viraje del indicador es del amarillo al azul. Cerca del punto equivalente, titula lentamente y asegúrate de agitar bien para que todo el analito que se encuentra en el esqueleto de la resina pueda difundir a la disolución. Repite el experimento si lo consideras necesario.

1.c Luego de la titulación, deja decantar la resina y descarta el sobrenadante del matraz de titulación. Transfiere la suspensión que sobra al descarte etiquetado **Waste Catex**.

P3.1 Escribe todas las reacciones químicas que ocurren en el procedimiento (Paso 1). Emplea la notación R-H como fórmula para la resina Catex en su forma ácida y HInd para el indicador.





P3.2 Completa la tabla con los datos experimentales del Paso 1 y con el valor aceptado.

(No es obligatorio que completes las filas de los tres experimentos)

análisis No.	Volumen de resina V1 [cm ³]	gasto de NaOH V2 [cm ³]
1	5,00	
2		
3		
Valor aceptado V2 (4 cifras significativas)		

P3.3 Utilizando el valor aceptado V2, calcula la capacidad (volumétrica) de intercambio de la resina $Q_v(\text{H}^+)$ en mmol cm^{-3} .

Cálculo:

Si no puedes calcular $Q_v(\text{H}^+)$, utiliza $1,40 \text{ mmol cm}^{-3}$ para responder a las preguntas siguientes.

- 2.a Utilizando una probeta, mide $5,00 \text{ cm}^3$ de resina Catex hinchada (volumen V3). Transfiere cuantitativamente la resina medida a un vaso de Bohemia de 250 cm^3 . Utilizando una pipeta, agrega $50,00 \text{ cm}^3$ de muestra (volumen V4). Agita la mezcla cada cinco minutos aproximadamente. Utiliza el matraz Erlenmeyer como soporte para el filtro de vidrio (embudo de placa fritada) y para recolectar el filtrado. Filtra la mezcla con la resina utilizando el filtro de vidrio (de porosidad S1) y lava con agua destilada hasta pH neutro (verifícalo usando las tiras de papel pH). Descarta el filtrado.
- 2.b Usando agua destilada, transfiere cuantitativamente la resina del embudo a un matraz de titulación.
- 2.c Agrega 3-4 gotas de azul de bromotimol y aproximadamente 1 g (media cucharada) de NaCl sólido. Titula la suspensión con la disolución estándar de hidróxido de sodio (volumen V5) hasta viraje del indicador, del amarillo al azul. Repite el experimento si lo consideras necesario.
- 2.d Después de titular, deja decantar y descarta el sobrenadante del matraz de titulación y transfiere la resina al recipiente de descarte **Waste catex**.



En el próximo paso, realizarás un análisis complejométrico para determinar la concentración conjunta de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (notados como M^{2+}).

3. Coloca una toma de $10,00 \text{ cm}^3$ (V_6) de la muestra (**Sample**) en el matraz de valoración y agrega aproximadamente 25 cm^3 de agua destilada. Agrega 3 cm^3 de disolución amortiguadora (buffer) para ajustar el pH. Agrega una pequeña cantidad del indicador Negro de Eriocromo T (**EBT**, una punta de espátula). Titula con la disolución estándar de EDTA hasta viraje del indicador, de rojo vino a azul (V_7).

P3.7 Completa la table con los datos experimentales del paso 3 y con el valor aceptado.

(No es obligatorio que completes las filas de los tres experimentos)

análisis No.	volumen de muestra V_6 [cm^3]	gasto de EDTA V_7 [cm^3]
1	10,00	
2		
3		
Valor aceptado V_7 4 cifras significativas		

P3.8 Para el valor aceptado V_7 , calcula la concentración molar de cationes M^{2+} en el agua mineral $c(\text{M}^{2+})$ en mmol dm^{-3} .

Cálculo:

Si no pudiste calcular la concentración $c(\text{M}^{2+})$, utiliza $15,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ para los siguientes ejercicios.

4. Utiliza la Tabla P3.2 para el proceso de identificación.

P3.9 En la Tabla P3.2, escribe los valores experimentales de los ejercicios P3.6 y P3.8 y marca con un *tick* (\checkmark) todas las líneas para las cuales los valores encontrados de $c(\text{M}^{2+})$ y $c^*(\text{M}^+)$ coincidan (con una tolerancia de $\pm 10\%$) con los datos de la tabla, proporcionados por el proveedor.



Tabla P3.2

agua mineral		datos del proveedor			coinciden con el experimento	
No.	marca	$c(M^{2+})$ [mmol dm ⁻³]	$c(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	concentración equivalente total de cationes M ⁺ $c^*(M^+)$ [mmol dm ⁻³]	concordantes en $c(M^{2+})$	concordantes en $c^*(M^+)$
Tus datos experimentales			XXX		XXX	XXX
1	Kláštorná	10.30	3.50	24.1		
2	Budišská	7.06	20.63	34.7		
3	Baldovská	13.32	3.91	30.5		
4	Santovka	8.13	17.67	33.9		
5	Slatina	4.35	8.25	16.9		
6	Fatra	3.11	24.32	30.5		
7	Lubovnianska	10.92	7.70	29.5		
8	Gemerka	14.13	3.70	32.0		
9	Salvator	18.46	10.07	47.0		
10	Brusnianska	11.79	9.03	32.6		
11	Maxia	16.50	5.11	38.1		

P3.10 En base a tus resultados, decide cuál es la marca de tu muestra de agua mineral. Marca con un *tick* (✓) el número correspondiente.

No.		marca	No.		marca
1		Kláštorná	7		Lubovnianska
2		Budišská	8		Gemerka
3		Baldovská	9		Salvator
4		Santovka	10		Brusnianska
5		Slatina	11		Maxia
6		Fatra	12		other



Reemplazo de reactivos o material

ítem o incidente	penalización	Firma	
		Estudiante	Asistente
	0 pt		