

## EXAMEN PRÁCTICO



**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

¡Haciendo ciencia juntos!

24-07-2019



MINISTÈRE  
DE L'ÉDUCATION  
NATIONALE ET  
DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE  
DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR,  
DE LA RECHERCHE  
ET DE L'INNOVATION

## General instructions

- This practical booklet contains 27 pages.
- Before the start of the practical exam, the **Read** command is given. You will have 15 minutes to read the exam booklet. You may only **read** during this time; **do not write nor use the calculator**.
- You may begin working as soon as the **Start** command is given. You will then have **5 hours** to complete the exam.
- You may work on the tasks in any order, but **starting with problem P1 is advised** (*se aconseja*)
- All results and answers must be clearly written **in pen in their respective designed areas** on the exam papers. Answers written outside the answer boxes will not be graded.
- **If you need scratch paper** (*papel para sucio*), **use the backside of the exam sheets**. Remember that **nothing outside the designed areas will be graded**.
- **The official English version of the exam booklet is available upon request and serves for clarification only**.
- If you need to leave the laboratory (to use the restroom or have a drink or snack), raise the appropriate card. A lab assistant will come to accompany you.
- Shelves above the benches are not to be used during the task for the purpose of equality.
- You must **follow the safety rules** given in the IChO regulations. If you break the safety rules, you will receive only one warning from the lab assistant. Any safety rule violation after the first warning will result in your dismissal from the laboratory and the nullification of your practical examination.
- Chemicals and labware, unless otherwise noticed, will be refilled or replaced without penalty only for the first incident. Each further incident will result in the deduction of 1 point from your 40 practical exam points.
- The lab supervisor will announce a 30 minutes warning before the **Stop** command.
- You must stop your work immediately when the **Stop** command is announced. Failure to stop working or writing by one minute or longer will lead to nullification of your practical exam.
- After the **Stop** command has been given, the lab supervisor will come to sign your answer sheet.
- After both the supervisor and you sign, place this exam booklet in the envelope and submit it for grading together with your product and thin-layer chromatography (TLC) plates.

## Lab rules and safety

- You must wear a lab coat and keep it buttoned up. Footwear must completely cover the foot and the heel.
- Always wear safety glasses or prescription glasses when working in the lab. Do not wear contact lenses.
- Do not eat or drink in the lab. Chewing gums are not allowed.
- Work only in the designated area. Keep your work area and the common work areas tidy.
- No unauthorized experiments are allowed. No modification of the experiments is allowed.
- Do not pipette with your mouth. Always use a pipette filler bulb.
- Clean up spills and broken glassware immediately from both the bench and the floor.
- All waste must be properly discarded to prevent contamination or injury. Water solutions are eligible for sink disposal. Organic waste must be disposed of in the marked capped container.

## Physical constants and equations

In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L<sup>-1</sup>. To further simplify formulae and expressions, the standard concentration  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$  is omitted.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	1 W = 1 J s <sup>-1</sup>
Kilowatt hour:	1 kWh = 3.6 · 10 <sup>6</sup> J
Planck constant:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient  $Q$  for a reaction  
 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Henderson–Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Peterson equation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

where  $Q$  is the reaction quotient of the reduction half-reaction

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Rate laws in integrated form:

- Zero order:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- First order:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Second order:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Half-life for a first order process:

$$t_{1/2} = \ln 2/k$$

Number average molar mass  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass  $M_w$ :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Polydispersity index  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

### Note

The unit of molar concentration is either “M” or “mol L<sup>-1</sup>”:

$$1 \text{ M} = 1 \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ mM} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad 1 \text{ } \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

Tabla periódica

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



## Definition of GHS statements (Globally Harmonized System)

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

### Physical hazards

H225 Highly flammable liquid and vapor.  
H226 Flammable liquid and vapor.  
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 (*aletargamiento o mareo*).  
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.

## Productos Químicos

### Para todos los problemas

Productos químicos	Etiquetados como	Declaraciones de peligro GHS
Agua desionizada en: - Frasco lavador (mesa) - Botella de plástico (mesa) - Frasco de plástico (campana)	<b>Deionized Water</b>	No peligrosos
Etanol, en un frasco lavador	<b>Ethanol</b>	H225, H319
Muestra de vino blanco, 300 mL en bote de plástico ámbar	<b>Wine sample</b>	H225, H319

### Para la práctica (problema) P1

Productos químicos	Etiquetados como	Declaraciones de peligro GHS
1,51 g de 4-nitrobenzaldehído en un vial de vidrio color ámbar	<b>4-nitrobenzaldehyde</b>	H317, H319
Eluyente A, 20 mL en vial de vidrio	<b>Eluent A</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Eluyente B, 20 mL en vial de vidrio	<b>Eluent B</b>	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone <sup>®</sup> (sal potásica de peroxomonosulfato), 7,87 g en bote de plástico	<b>Oxone<sup>®</sup></b>	H314
Muestra de 4-nitrobenzaldehído para TLC	<b>TLC standard</b>	H317, H319

### Para la práctica (problema) P2

Productos químicos	Etiquetados como	Declaraciones de peligro GHS
Disolución 1 M de tiocianato de potasio, 20 mL en bote de plástico	<b>KSCN 1 M</b>	H302+H312+H332, H412
Disolución 0,00200 M tiocianato de potasio, 60 mL en bote de plástico	<b>KSCN 0.00200 M</b>	No peligroso
Disolución 1 M de ácido perclórico, 10 mL en bote de plástico	<b>HClO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
Disolución 0,00200 M de sulfato de Fe(III), 80 mL en bote de plástico	<b>Fe(III) 0.00200 M</b>	No peligroso
Disolución 0,000200 M de sulfato de Fe(III), 80 mL en bote de plástico	<b>Fe(III) 0.000200 M</b>	No peligroso
Disolución 0,3% de peróxido de hidrógeno, 3 mL en frasco de vidrio de color ámbar	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	No peligroso

**Para la práctica (problema) P3**

<b>Productos químicos</b>	<b>Etiquetados como</b>	<b>Declaraciones de peligro GHS</b>
Disolución de yodo 0,01 M, 200 mL en frasco de vidrio color marrón	<b>I<sub>2</sub></b>	H372
Disolución 0,03 M de tiosulfato de sodio, 200 mL en bote de plástico	<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	No peligroso
Disolución 1 M de NaOH, 55 mL en un bote de plástico	<b>NaOH</b>	H290, H314
Disolución 2,5 M de ácido sulfúrico, 80 mL en bote de plástico	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	H290, H315, H319
Disolución 0,5 M de yoduro potásico, 25 mL en bote de plástico	<b>KI</b>	H372
Yodato potásico, <i>ca</i> 100 mg (la masa exacta escrita en la etiqueta), en vial de vidrio	<b>KIO<sub>3</sub></b>	H272, H315, H319, H335
Disolución de almidón, 25 mL en bote de plástico	<b>Starch</b>	No peligroso

**Equipamiento****Para todos los problemas**

<b>Equipamiento Personal</b>	<b>Cantidad</b>
Bulbo pipeteador (pera de succión)	1
Gafas de seguridad	1
Bote de plástico de 1 L para residuos orgánicos, etiquetado como “ <b>Organic waste</b> ”	1
Toallitas de papel o servilletas	15 hojas
Gamuzas de papel para limpieza de precisión	30 hojas
Espátula (grande)	1
Espátula (pequeña)	1
Cronómetro	1
Lapicero	1
Goma de borrar	1
Bolígrafo de color negro	1
Rotulador indeleble para material de vidrio	1
Regla	1

<b>Equipamiento compartido</b>	<b>Cantidad</b>
Lámpara UV para visualización de TLC	2 por laboratorio
Colorímetro	5 por laboratorio
Guantes	Todos los tamaños (S, M, L y XL) están disponibles bajo petición al asistente de laboratorio
Cubo de hielo	1 por laboratorio

**Para la práctica (problema) P1**

<b>Equipamiento personal</b>	<b>Cantidad</b>
Soporte de laboratorio con:	1
- Nuez de sujeción con una pinza pequeña	2
- Nuez de sujeción con una pinza grande	1
Matraz Erlenmeyer con boca esmerilada, 100 mL	1
Matraz Erlenmeyer con boca esmerilada, 50 mL	1
Condensador de reflujo	1
Placa calefactora con agitador	1
Recipiente de cristalización	1
Barrita magnética de agitación (agitador magnético)	1
Matraz de succión (matraz Kitasato)	1
Embudo Büchner con adaptador de goma	1
Bolsa con cierre <i>zip</i> con 3 piezas de papel de filtro	1
Placa Petri	1
Recipiente de eluir de TLC, etiquetado como “ <b>TLC elution chamber</b> ”	1
Bolsa con cierre <i>zip</i> con 3 placas TLC (con indicador fluorescente), etiquetado con el Código de Estudiante ( <b>Student Code</b> )	1
Capilares graduados para TLC (están en la placa Petri)	4
Pinzas de plástico	1
Varilla de vidrio	1
Probeta graduada, 25 mL	1
Vaso de precipitados, 150 mL	2

Embudo de plástico para polvo	1
Pipeta de plástico desechable	2
Vial de vidrio color ámbar, para la muestra de TLC, 1,5 mL, con tapón, etiquetado como <b>C y R</b>	2
Vial de vidrio de color ámbar “pre-pesado”, 10 mL, con tapón, etiquetado con Código de Estudiante ( <b>Student Code</b> )	1
Barilla magnética para retirar el agitador magnético	1

**Para la práctica (problema) P2**

<b>Equipamiento personal</b>	<b>Cantidad</b>
Pipeta volumétrica, 10 mL	1
Pipeta graduada, 10 mL	3
Pipeta graduada, 5 mL	3
Gradilla de tubos de ensayo	1
Tubos de ensayo	15
Tapones para tubos de ensayo	7
Cubeta para colorímetro, longitud de paso de 1,0 cm	2
Vaso de precipitados, 100 mL	2
Pipeta de plástico desechable	15

**Para la práctica (problema) P3**

<b>Equipamiento personal</b>	<b>Cantidad</b>
Soporte de laboratorio con pinza para bureta	1
Bureta, 25 mL	1
Embudo de vidrio	1
Matraz Erlenmeyer, 100 mL	3
Matraz Erlenmeyer, 250 mL	3
Vaso de precipitados, 150 mL	1
Vaso de precipitados, 100 mL	2
Matraz aforado, 100 mL, con tapón	1
Pipeta Volumétrica, 50 mL	1
Pipeta Volumétrica, 25 mL	1
Pipeta Volumétrica, 20 mL	1
Probeta, 25 mL	1
Probeta, 10 mL	1
Probeta, 5 mL	1
Pipeta de plástico desechable	3
Parafilm	20 hojas

Problema P1 13% de total	Cuestión	Rendimiento	Pureza	TLC	P1.1	P1.2	Total
	Puntos	12	12	8	2	3	37
	Nota						

### Problema P1. Química verde de la oxidación del nitrobenzaldehído

Durante las últimas décadas, los químicos han intentado remplazar reactivos dañinos al medio ambiente en los procesos de oxidación, con el objetivo de reducir el tratamiento de residuos peligrosos. En la presente práctica, el peroxomonosulfato de potasio ha sido elegido como el agente oxidante a utilizar, debido a que exclusivamente produce sales sulfato, ni contaminantes ni tóxicas. En esta práctica se suministra como la marca registrada Oxone<sup>®</sup>.

Además, la propia reacción tiene lugar en una mezcla de agua y etanol, la cual está clasificada como un disolvente verde.

Su objetivo en la práctica es realizar la oxidación del 4-nitrobenzaldehído, recrystalizar el producto, comparar eluyentes en TLC (cromatografía en capa fina) y chequear la pureza del producto usando TLC.

**Nota:** Los desechos de etanol y eluyentes deben echarse en el bote etiquetado como “Organic waste”.

### Procedimiento

#### I. Oxidación del 4-nitrobenzaldehído

- Mezcle** 20 mL de agua y 5 mL de etanol.
- Introduzca** el agitador magnético en el matraz Erlenmeyer de **boca esmerilada** de 100 mL.
- Transfiera** los 1,51 g del 4-nitrobenzaldehído “pre-pesados”, dentro del matraz Erlenmeyer. **Añada** toda la mezcla de agua/etanol preparada previamente. **Fije y sujete** el matraz Erlenmeyer al soporte vertical. **Comience a agitar** la mezcla y después **añada** los 7,87 g de Oxone<sup>®</sup> “pre-pesados”.
- Sujete** con la pinza grande el condensador de reflujo con la rigidez conveniente, y ajuste las juntas esmeriladas (véase la Figura 1). **Levante y muestre** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá para abrir el agua y encender la placa calefactora.
- Caliente** la mezcla reactiva con reflujo moderado (1 gota de reflujo por segundo) durante 45 minutos. La marca en el termostato corresponde con la potencia adecuada para lograrlo.

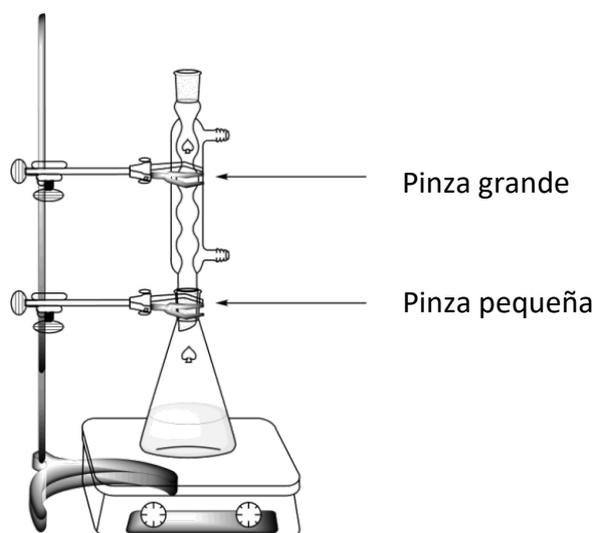


Figura 1. Esquema para el calentamiento de la mezcla de reacción bajo reflujo.

6. Transcurrido el tiempo necesario, **apague** la placa calefactora/agitación. **Retire** la placa calefactora y **deje** el matraz con la mezcla de reacción enfriarse durante 10 minutos. **Coloque** bajo el matraz de la mezcla reactiva el plato de cristalización lleno con una mezcla de hielo y agua. **Déjelo** reposar durante otros 10 minutos.
7. **Monte** un aparato de filtración a vacío (véase la Figura 2) usando el embudo Büchner, un filtro de papel redondo y el matraz de succión (matraz Kitasato) que debe asegurarse en el soporte del laboratorio con la pinza pequeña. **Levante y muestre** su tarjeta de HELP. Un ayudante vendrá y le mostrará cómo conectar el matraz de succión a la fuente de vacío.

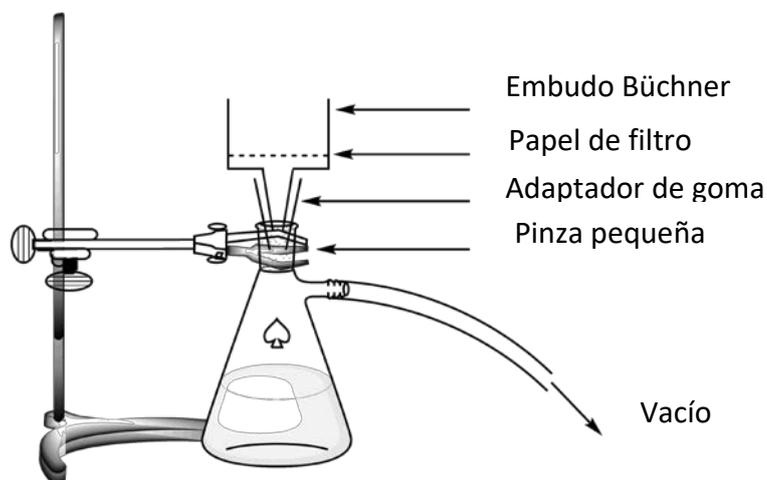


Figura 2. Esquema para la filtración a vacío.

8. **Humedezca** el papel de filtro con agua y **asegúrese** de que cubra todos los agujeros del embudo Büchner.
9. **Vierta** la suspensión con el producto en crudo de reacción en el embudo Büchner y **conecte el vacío**. **Lave** el sólido minuciosamente con agua desionizada (al menos 4×20 mL).
10. **Permita** que la bomba de vacío succione aire sobre el precipitado durante 5 minutos para pre-secar el producto. **Desconecte** la bomba de vacío. **Use** la espátula pequeña para transferir una pequeña cantidad de “punta de espátula” del producto al vial de 1,5 mL de vidrio color ámbar, **etiquetado como C**. **Cierre** el vial y **guárdelo** para el apartado III.
11. **Transfiera todo** el sólido restante al matraz Erlenmeyer de boca esmerilada de 50 mL.
12. **Deseche** el filtrado en el bote “Organic waste”. **Lave** el matraz de succión Kitasato y el embudo Büchner con etanol y agua. **Use** el bote “Organic waste” para deshacerse del desecho de etanol.

## II. Recristalización del producto

1. **Mezcle** 9 mL de agua y 21 mL de etanol.
2. **Realice** la recristalización del producto de reacción contenido en el matraz Erlenmeyer de boca esmerilada de 50 mL con la cantidad **apropiada** de la mezcla agua/etanol, usando el mismo esquema de calentamiento a reflujo mostrado en la Figura 1 (véase Figura 1). **Levante y muestre** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá y abrirá la llave del agua y pondrá la placa calefactora. **Añada** si es necesario, más disolvente agua/etanol por la parte de arriba del condensador de reflujo.

- Una vez conseguida la cristalización del producto, **use** el mismo procedimiento que se describió previamente (I.7 to I.10) para recoger el sólido. **Use** la espátula pequeña para transferir una pequeña cantidad de “punta de espátula” del producto recristalizado para transferirlo al vial de vidrio de 1,5 mL de color ámbar, **etiquetado como R**. **Cierre** el vial y **guárdelo** para la parte III.
- Transfiera** el resto del sólido purificado al vial “pre-pesado” y etiquetado con su código de estudiante “Student Code”. **Cierre** el vial.
- Deshágase** del filtrado en el bote “Organic waste”. **Levante y muestre** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá y apagará el agua del condensador.

### III. Análisis de TLC

- Prepare el recipiente de eluir.** **Cargue** con el eluyente A el recipiente de eluir hasta una altura de unos 0,5 cm en altura. Tápelo con la placa Petri. **Espere** a que el eluyente sature de vapor la atmósfera del recipiente cerrado.
- Prepare sus muestras.** Se le ha suministrado una muestra de 4-nitrobenzaldehído en un vial de vidrio etiquetado como **TLC standard** (referenciada como **S** para el TLC). Tiene que haber guardado una pequeña cantidad de producto en crudo de reacción inicial (vial **C**) y del producto de recristalización (vial **R**) que estarán depositados en sendos viales de vidrio color ámbar. **Añada** ca 1 mL de etanol en cada vial con el fin de disolver las muestras.
- Prepare su placa de TLC.** Use un lápiz para **dibujar** cuidadosamente la línea de comienzo (1 cm sobre la parte inferior de la placa) and **marque** las tres posiciones donde va a puntear las muestras. **Etiquételas:** **S** (material de partida), **C** (producto en crudo de reacción) y **R** (producto recristalizado), tal y como se describe en la Figura 3. En la parte superior izquierda de la placa, **escriba** su Código de Estudiante (**Student Code**). En la parte superior derecha, **anote** el eluyente que usa cada vez (primero una placa para **Eluent A**, después otra placa para **Eluent B**). **Pinche** las tres muestras en la placa de Eluent A, usando los capilares pequeños para puntear que le han sido suministrados.

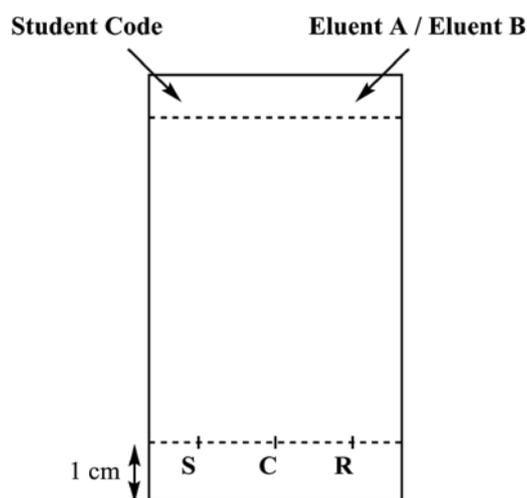


Figura 3. Preparación de la placa de TLC

- Ejecute el análisis de TLC.** Usando las pinzas de plástico, **introduzca** la placa de TLC dentro del recipiente de eluir y **tápelo** con la placa Petri. **Deje** que el eluyente **alcance** aproximadamente hasta 1 cm por debajo de la parte superior de la placa. Usando las pinzas, **retire** la placa, marque el frente del eluyente con el lápiz y deje la placa secar al aire.

5. **Visualización de la placa de TLC. Coloque** la placa de TLC bajo la luz de una de las lámparas UV que se encuentran en la poyata de uso común del laboratorio. Con un lápiz, **realice un círculo** alrededor de todos los puntos visibles.
6. **Deshágase del eluyente desechándolo en el bote de “Organic waste”.**
7. **Repita** los pasos 1, 3, 4, 5 y 6 con el eluyente B.
8. **Guarde** sus placas secas en la bolsa con cierre *zip* con su Código de Estudiante.

Resultados de su análisis de TLC (**complete** los esquemas con sus resultados). Puede utilizar estos dibujos para hacer un esquema de sus placas de TLC que le podría ayudar para responder las cuestiones que vienen a continuación. Estos esquemas no serán puntuados.

Eluent A	Eluent B
<div style="display: flex; justify-content: space-around; border-top: 1px dashed black; margin-top: 5px;"> <span>S</span> <span>C</span> <span>R</span> </div>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; border-top: 1px dashed black; margin-top: 5px;"> <span>S</span> <span>C</span> <span>R</span> </div>

Al final del examen, su supervisor del laboratorio recogerá los siguientes artículos:

- Vial de vidrio etiquetado con su **Student Code** que contendrá su producto recristalizado.
- Las placas TLC, A y B, en la bolsa con cierre *zip* etiquetada con su **Student Code**.

Artículos remitidos	
<b>Producto Recristalizado</b>	<input type="checkbox"/>
<b>TLC placa A</b>	<input type="checkbox"/>
<b>TLC placa B</b>	<input type="checkbox"/>
<b>Firmas</b>	
_____	_____
Estudiante	Supervisor del lab.

**Cuestiones**

1. **Proponga** una estructura para el producto orgánico que se producirá tras la reacción del 4-nitrobenzaldehído y el Oxone<sup>®</sup>.

2. Basándose en los resultados de su análisis de TLC, **responda** las siguientes preguntas:

- ¿Qué eluyente es mejor para seguir el progreso de la reacción?

**A**  **B**

- El producto crudo de la reacción (C) contiene trazas del 4-nitrobenzaldehído.

**Verdadero**  **Falso**

- El producto recristalizado (R) contiene trazas del 4-nitrobenzaldehído.

**Verdadero**  **Falso**

Problema P2 14% del total	Cuestión	Calibrado	Determinación del hierro	P2.1	P2.2	P2.3	Determinación de la estequiometría	P2.4	P2.5	Total
	Puntos	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Nota									

### Problema P2. El envejecimiento del hierro en el vino

El hierro es un elemento que se encuentra de manera natural en el vino en la forma Fe(II). Pero cuando su concentración supera 10 – 15 mg/L puede oxidarse a Fe(III) y precipitar, perdiendo el vino calidad. Por eso, es necesario controlar el contenido de hierro del vino durante su producción.

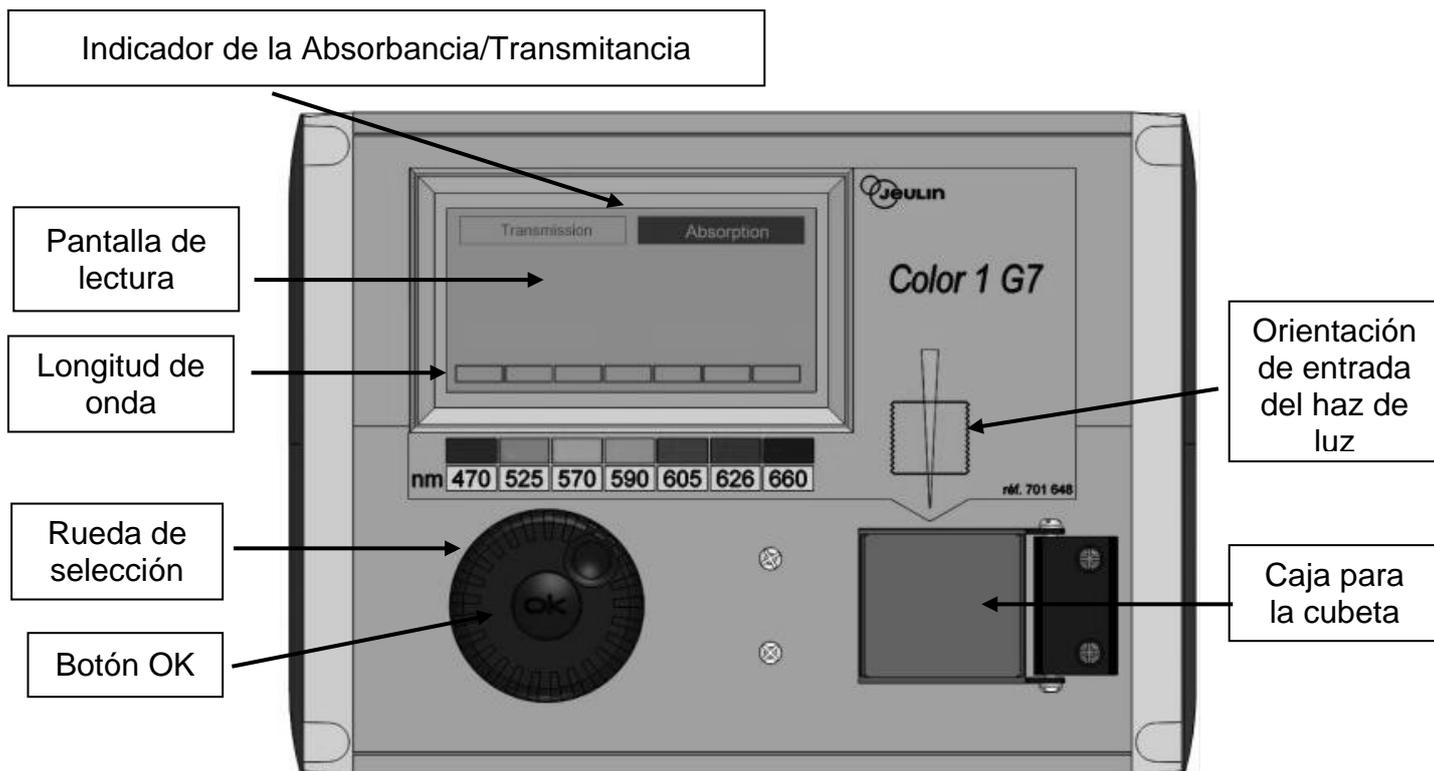
Debido a la baja concentración de las especies de hierro, su cuantificación se realiza espectrofotométricamente mediante la formación de un complejo muy coloreado de Fe(III) con el ligando tiocianato ( $\text{SCN}^-$ ).

**Su tarea es medir espectrofotométricamente la concentración total de hierro en cierto vino blanco y determinar la estequiometría del complejo tiocianato – Fe(III).**

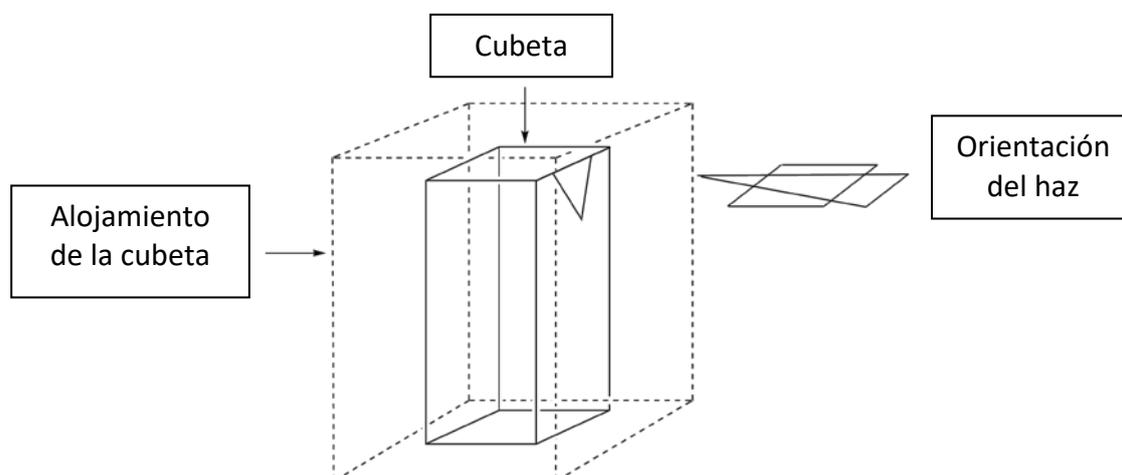
### ADVERTENCIAS

- En esta tarea se le facilitan diversas disoluciones de Fe(III) y de tiocianato potásico de diferentes concentraciones. Asegúrese de no confundirlas.
- Una vez que las disoluciones estén listas, obtenga la absorbancia antes de que pase una hora desde que se añadió el tiocianato.
- Cuando necesite el colorímetro, levante la tarjeta **HELP** y un ayudante se lo facilitará debidamente etiquetado. Lo podrá usar en exclusiva durante 15 minutos. El ayudante lo retirará en cuanto acabe de medir o al cabo de los 15 minutos asignados. Si no hubiera un colorímetro disponible, se le pondría en la lista de espera.
- Las instrucciones de uso del colorímetro están en la página siguiente.
- Puede pedir el colorímetro **solo tres veces para el problema entero.**

## Instrucciones de uso del colorímetro



- Encienda el colorímetro.
- Compruebe que está en el modo “Absorbance”. Si no, gire la rueda de selección y cuando aparezca una línea discontinua alrededor de “Absorbance”, pulse el botón OK.
- Gire la rueda de selección hasta que aparezca una línea discontinua alrededor de la longitud de onda deseada (470 nm). Pulse el botón OK.
- Coloque la cubeta (con unos 3 cm del blanco) en su alojamiento. Sea muy cuidadoso al elegir la orientación correcta (en el colorímetro, el haz de luz entra según indica la flecha amarilla, tal como se ve en las figuras de arriba y abajo), y empuje la cubeta hasta el fondo. Cierre la tapa.
- Mueva la rueda de selección hasta que se ilumine “Absorbance” y pulse OK para que aparezca un desplegable. Marque “Calibration” y pulse de nuevo el botón OK.
- Espere hasta que en la pantalla se lea 0.00 (ó -0.00).
- Coloque entonces la cubeta con unos 3 cm de la disolución a analizar y cierre la tapa.
- Anote el valor de la absorbancia.



## I. Determinación del contenido de hierro en el vino

Para esta parte necesitará las disoluciones 0,000200 M de Fe(III) y 1 M de tiocianato potásico.

### Procedimiento

1. **Prepare** 6 tubos de ensayo añadiendo a cada uno de ellos los volúmenes de las disoluciones que se le han facilitado, tal como indica la tabla de debajo (suponga volúmenes aditivos).

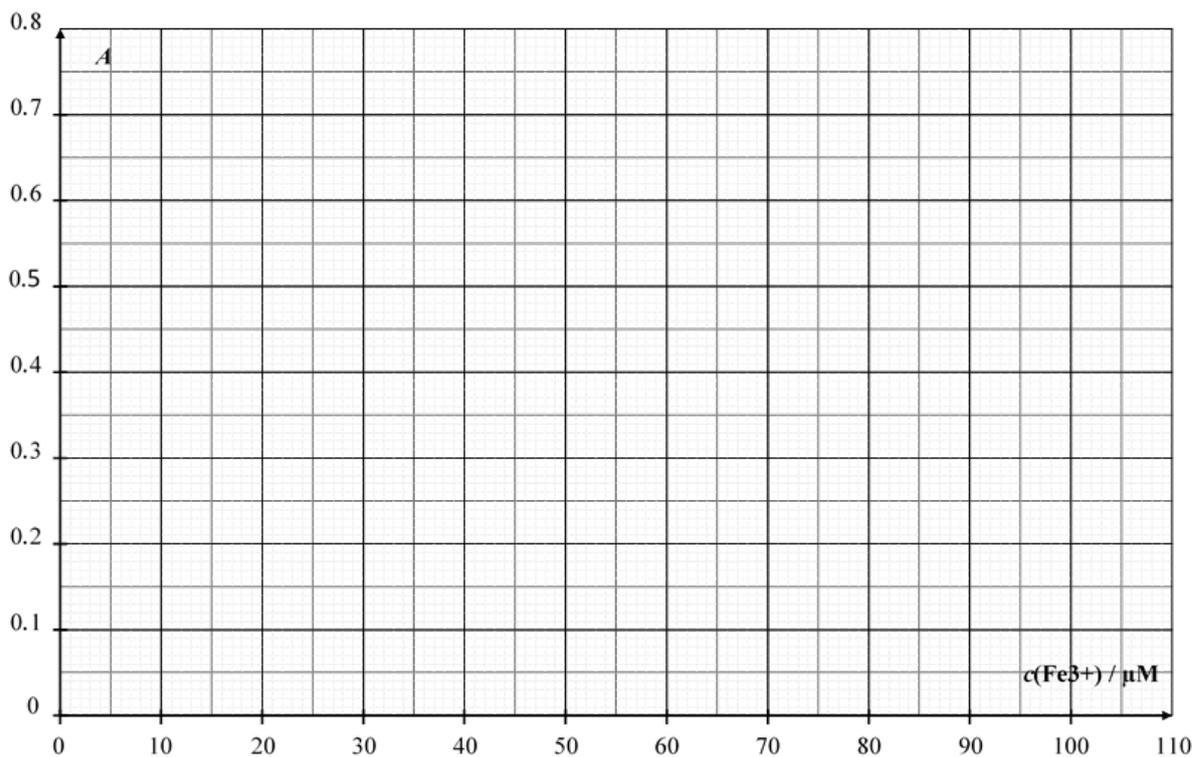
Tube #	1	2	3	4	5	6
Disolución de Fe(III) 0,000200 M	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Disolución 1 M de ácido perclórico	1,0 mL	1,0 mL				
Vino					10,0 mL	10,0 mL
Disolución de peróxido de hidrógeno					0,5 mL	0,5 mL
Agua desionizada	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

2. **Ponga un tapón** a cada tubo y **homogéinice**.
3. **Añada** 1,0 mL de la disolución 1 M de tiocianato de potasio en los tubos **1, 2, 3, 4 y 5**. Pero **NO** lo añada en el tubo **6**. **Ponga los tapones** y **homogéinice**.
4. Cuando todos los tubos estén preparados, **levante** la tarjeta HELP para que el ayudante le traiga el colorímetro debidamente etiquetado.
5. **Prepare** el colorímetro usando el procedimiento descrito previamente (ver página 16). **Seleccione** la longitud de onda en 470 nm. **Use** agua desionizada como blanco.
6. **Anote** la absorbancia de todos los tubos (**1 a 6**) a dicha longitud de onda y **refleje** los resultados en la siguiente tabla. **Levante** la tarjeta HELP para devolver el colorímetro.

Tube #	1	2	3	4	5	6
Absorbancia (a 470 nm)						
Concentración de Fe <sup>3+</sup> en cada tubo: $c(\text{Fe}^{3+}) / \mu\text{M}$	16	32	64	96		
Código del colorímetro						

## Cuestiones

1. **Represente** la absorbancia  $A$  de los tubos **1** a **4** como una función de la concentración de



Fe(III) presente en cada uno de los tubos.

- Verifique en la tabla siguiente con cuáles datos calculará su curva de calibrado.

Tube #	1	2	3	4
Absorbancias usadas para el calibrado				

2. Usando la gráfica previa y los datos seleccionados, **dibuje** la recta de calibrado sobre la propia gráfica. **Determine** la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  (en  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) en el tubo **5**.

$$c(\text{Fe}^{3+})_{\text{TUBO 5}} = \underline{\hspace{2cm}} \mu\text{mol L}^{-1}$$

*Si no puede calcular  $c(\text{Fe}^{3+})$ , use  $c(\text{Fe}^{3+}) = 50 \mu\text{mol L}^{-1}$  en el resto del problema.*

3. **Calcule** la concentración en masa, en mg/L, de hierro en el vino blanco estudiado.

$$c_m(\text{hierro}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg L}^{-1}$$

## II. Determinación de la estequiometría del complejo

Para esta parte, necesitará las disoluciones 0,00200 M de Fe(III) y 0,00200 M de tiocianato potásico.

### Procedimiento

En la parte I de este problema se usó el color del complejo Fe(III)-tiocianato para determinar la concentración de hierro en la muestra de vino. En la parte II se investigará la estequiometría del complejo  $[\text{Fe}_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ , donde a y b no son mayores que 3 (las moléculas de agua coordinadas no se muestran).

Se le facilitan las siguientes disoluciones para esta parte:

- 0,00200 M Fe(III) (ya acidificada) (80 mL)
- 0,00200 M KSCN (tiocianato potásico) (80 mL)

Dispone también de tubos de ensayo (con tapones que se pueden lavar y secar), pipetas graduadas, una cubeta espectrofotométrica, un colorímetro (que debe solicitar) y cualquier otro material de laboratorio de su encimera que considere útil.

1. **Rellene** las tres primeras líneas de la siguiente tabla con los valores de los volúmenes que le permitirán determinar la estequiometría del complejo con medidas espectrofotométricas. *No tiene por qué rellenar todas las columnas.* **Calcule** la fracción molar de Fe(III) en cada tubo mediante la fórmula:

$$x(\text{Fe}^{3+}) = \frac{V_{\text{Fe(III)}}}{V_{\text{Fe(III)}} + V_{\text{SCN}^-}}$$

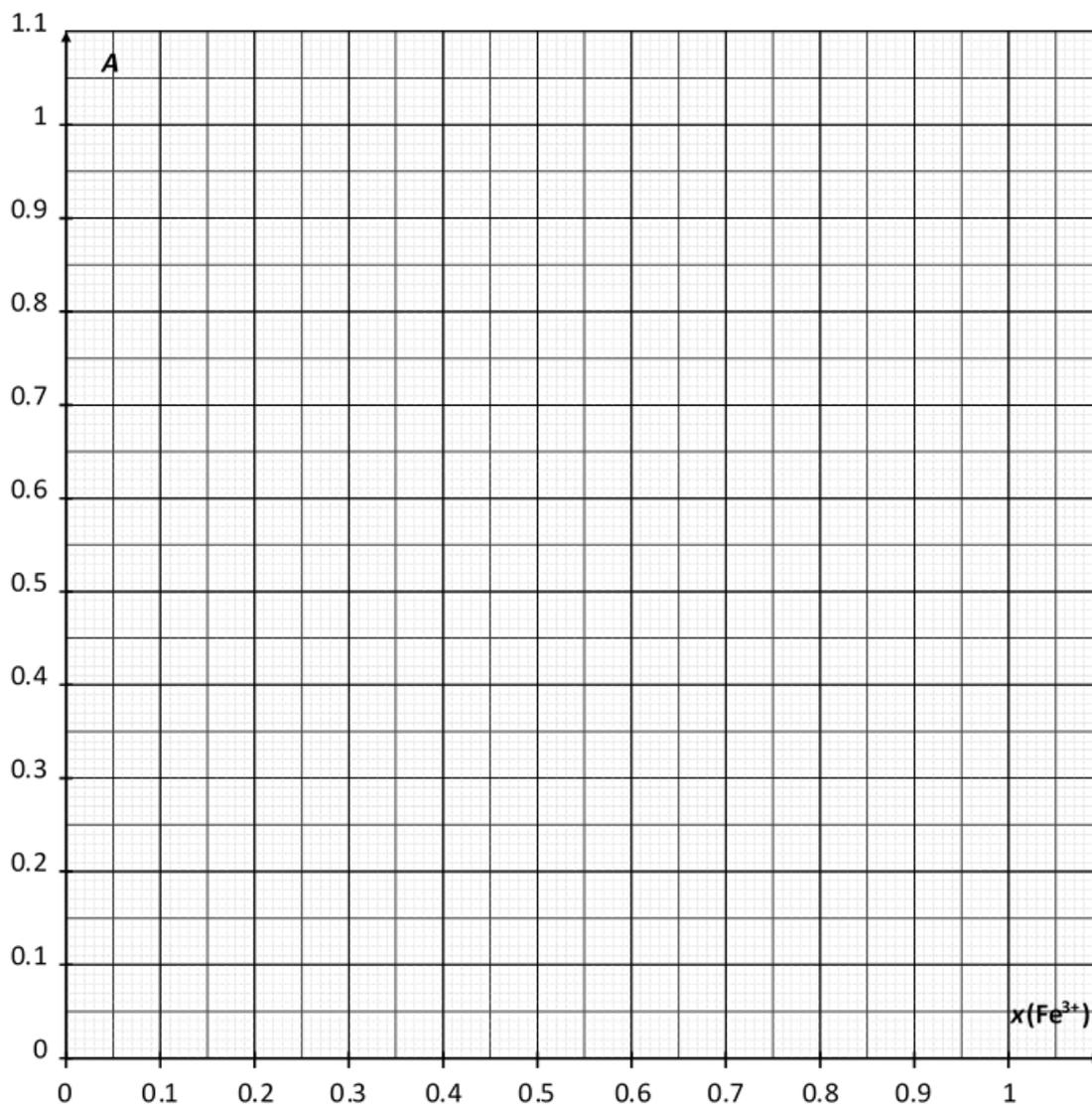
Tube #	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Volumen disolución 0,00200 M Fe(III) $V_{\text{Fe(III)}} / \text{mL}$									
Volumen disolución 0,00200 M KSCN $V_{\text{SCN}^-} / \text{mL}$									
Fracción molar de Fe(III) $x(\text{Fe}^{3+})$									
Absorbancia (a 470 nm)									
Código del colorímetro									

2. **Prepare** los tubos. Cuando todos estén listos, **levante** su tarjeta HELP para que el ayudante le facilite su colorímetro.
3. **Prepare** el colorímetro tal y como ya hizo previamente (véase página 16). **Seleccione** como longitud de onda 470 nm. **Use** agua desionizada como blanco.

4. **Anote** la absorbancia de cada tubo a la longitud de onda elegida. **Refleje** los resultados en la tabla anterior.

### Cuestiones

4. **Dibuje** la absorbancia  $A$  de los tubos en función de la fracción molar de Fe(III),  $x(\text{Fe}^{3+})$ .



5. Basándose en los resultados de sus experimentos, **determine** la estequiometría del complejo  $[(\text{Fe})_a(\text{SCN})_b]^{(3a-b)+}$ .

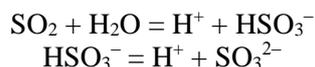
$$a = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$b = \underline{\hspace{2cm}}$$

Problema P3 13% del total	Cuestión	Valoración I	Valoración II	Valoración III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total
	Puntos	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Nota									

### Problema P3. Conservación del vino

El dióxido de azufre,  $\text{SO}_2$ , se usa como conservante del vino. Cuando se añade  $\text{SO}_2$  al vino, puede reaccionar con el agua para dar iones bisulfito,  $\text{HSO}_3^-$ , y protones,  $\text{H}^+$ . El bisulfito también podría convertirse en sulfito,  $\text{SO}_3^{2-}$ , por pérdida de un segundo protón.



Las tres especies en las que se presenta el dióxido de azufre en agua pueden reaccionar con compuestos químicos presentes en el vino, tales como acetaldehído, pigmentos, azúcares, etc., formándose productos, P. La concentración total de dióxido de azufre será la suma de las formas “libres” ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$  y  $\text{SO}_3^{2-}$ ) y P.

La concentración de este conservante está regulada, porque los sulfitos y el dióxido de azufre pueden resultar dañinos para ciertas personas. En USA, el contenido máximo total de dióxido de azufre es  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para el vino tinto y  $150 \text{ mg L}^{-1}$  para el blanco y el rosado.

**Su tarea consiste en determinar la concentración total de dióxido de azufre presente en cierto vino blanco mediante una valoración yodométrica.**

### Procedimiento

#### I. Estandarización de la disolución de tiosulfato de sodio

- Se le facilita una muestra de unos 100 mg de yodato de potasio puro,  $\text{KIO}_3$ . La masa exacta viene escrita en la etiqueta del vial. **Escríbalo** en la tabla de debajo.
- Prepare** 100 mL de disolución de yodato de potasio (en el matraz aforado de 100 mL) usando toda la muestra de  $\text{KIO}_3$  sólido y agua desionizada. Esta disolución se llamará **S**.
- En un matraz Erlenmeyer de 100 mL **añada**:
  - 20 mL de la disolución **S** con una pipeta volumétrica.
  - 5 mL de la disolución de yoduro de potasio (0,5 M), usando la probeta de 5 mL.
  - 10 mL de la disolución de ácido sulfúrico (2,5 M) con la probeta de 10 mL.
- Agite circularmente** el matraz Erlenmeyer, **tápelo** con Parafilm y **manténgalo** en el armario durante al menos cinco minutos.
- Llene** la bureta con la disolución de tiosulfato que se le suministra usando un vaso de precipitados. **Valore** el contenido del matraz Erlenmeyer agitando continuamente. Cuando el líquido se vuelva amarillo-pálido, **añada** diez gotas de la disolución de almidón y  **siga valorando** hasta que la disolución quede incolora. **Registre** el volumen de valoración  $V_1$ .
- Repita** el proceso (pasos 3-5) cuantas veces considere necesario.

Masa de yodato de potasio (tome el valor de la etiqueta)	
<b>Análisis n°</b>	<b>V<sub>1</sub> / mL</b>
1	
2	
3	
<b>Valor seleccionado para V<sub>1</sub> / mL</b>	

## II. Estandarización de la disolución de yodo

- Con una pipeta volumétrica, **transfiera** 25 mL de la disolución de yodo etiquetada **I<sub>2</sub>** en un matraz Erlenmeyer de 100 mL.
- Valore** el contenido del matraz Erlenmeyer con la disolución de tiosulfato de sodio. Cuando el líquido se vuelva amarillo-pálido, **añada** diez gotas de la disolución de almidón y **continúe valorando** hasta que la disolución quede incolora. **Registre** el volumen de valoración **V<sub>2</sub>**.
- Repita** el proceso (pasos 1-2) cuantas veces considere necesario.

<b>Análisis n°</b>	<b>V<sub>2</sub> / mL</b>
1	
2	
3	
<b>Valor seleccionado para V<sub>2</sub> / mL</b>	

### III. Determinación del dióxido de azufre total

1. Con la correspondiente pipeta volumétrica, **transfiera** 50 mL de vino en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
2. **Añada** 12 mL de la disolución de hidróxido de sodio (1 M) con una probeta de 25 mL. **Tape** el matraz con Parafilm, **remueva** el contenido y déjelo reposar al menos durante 20 minutos.
3. **Añada** 5 mL de la disolución de ácido sulfúrico (2,5 M) y unos 2 mL de disolución de almidón (starch) con una pipeta graduada de plástico desechable.
4. **Valore** el contenido del matraz Erlenmeyer con la disolución de yodo dispuesta en la bureta hasta que aparece un color oscuro que persiste al menos durante 15 segundos. **Registre** el volumen de titulación  $V_3$ .
5. **Repita** el proceso (pasos 1-4) cuantas veces considere oportuno.

Análisis n°	$V_3$ / mL
1	
2	
3	
<b>Valor seleccionado para <math>V_3</math> / mL</b>	

## Cuestiones

1. **Escriba** las ecuaciones ajustadas de todas las reacciones que han tenido lugar durante la estandarización de la disolución de tiosulfato de sodio.

2. **Calcule** la concentración molar de la disolución de tiosulfato de sodio. La masa molar del yodato de potasio es  $M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g mol}^{-1}$ .

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

*Si no es capaz de calcular  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ , use  $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$  en el resto del problema.*

3. **Calcule** la concentración molar de la disolución de yodo.

$$c(\text{I}_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol L}^{-1}$$

*Si no es capaz de calcular  $c(\text{I}_2)$ , use el valor  $c(\text{I}_2) = 0,00700 \text{ mol L}^{-1}$  en el resto de problema.*

4. **Escriba** la ecuación de la reacción entre el yodo  $I_2$  y el dióxido de azufre  $SO_2$ , suponiendo que todo el dióxido de azufre se oxida a iones sulfato  $SO_4^{2-}$ .

5. **Calcule** la concentración en masa (mg/L) del dióxido de azufre total presente en el vino. La masa molar del dióxido de azufre es  $M(SO_2) = 64,1 \text{ g mol}^{-1}$ .

$c_m(SO_2) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg L}^{-1}$

**PENALTIES**

<b>Incident #</b>	<b>Student signature</b>	<b>Lab supervisor signature</b>
<b>1 (no penalty)</b>		
<b>2</b>		
<b>3</b>		
<b>4</b>		
<b>5</b>		