VEN_2

EXAMEN EXPERIMENTAL

51st — International Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

!Haciendo Ciencia Juntos!

No seas caimán

Viva Venezuela

2019-07-24

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE

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

Instrucciones Generales

- Este examen consta de **27** páginas. Revise que esté completo.
- Antes de iniciar, espere la orden de leer (**Read**). Tiene **15 minutos** para leer todo cuidadosamente. Durante este tiempo, sólo puede leer. **No escriba y no use la calculadora.**
- Cuando digan **Start** puede iniciar su trabajo. Tiene **5 horas para hacer todo el examen.**
- Puede iniciar con cualquiera de los problemas pero se recomienda iniciar con el **P1.**
- Todas las respuestas deben estar claramente escritas **CON BOLÍGRAFO** en las áreas designadas. **Lo que escriba afuera no será corregido.**
- Use la parte de atrás de las hojas para cálculos adicionales **pero recuerde que estos no serán corregidos.**
- Si tiene dudas puede consultar la versión oficial del examen en inglés.
- Para ir al baño o comer algo, use las tarjetas para solicitar apoyo de uno de los supervisores.
- Respete su espacio
- Debe seguir todas las **Normas de Seguridad**. Si hace algo indebido se le hará **una** advertencia. A la segunda vez se le expulsará del examen.
- A menos de que se le indique otra cosa, el material de vidrio que rompa o reactivos que utilice, se repondrán a su solicitud una sola vez sin penalización. En el caso de que haga una solicitud adicional, será penalizado con un punto.
- Se le avisará cuando le queden 30 minutos para terminar (Stop).
- Cuando le digan **Stop** debe dejar de trabajar de inmediato; si continúa trabajando más de un minuto, su examen puede ser anulado.
- Después de la señal **Stop, el supervisor del laboratorio** firmará su hoja de respuestas.
- Cuando el supervisor y usted hayan firmado, coloque su examen en el sobre, junto con su producto y las placas de CCF.

Normas de seguridad

- Use la bata y manténgala abotonada. Sus zapatos deben estar cerrados.
- Use siempre sus lentes propios o los de seguridad. No use lentes de contacto.
- No coma, beba, ni masque chicle.
- Trabaje sólo en el área que se le asignó.
- No puede hacer otros experimentos ni modificar los propuestos.
- No pipetee con la boca; use la propipeta.
- Limpie de inmediato si rompe o derrama algo en la mesa/piso de trabajo.
- Todos los residuos deben ser colocados donde se le indica. Soluciones acuosas pueden ser vertidas en el desagüe. Los residuos orgánicos deben ser vertidos en el recipiente “Organic Waste”.

Constantes Físicas y Ecuaciones.

En estos problemas se supone que todas las actividades de las especies acuosas se aproximan a sus respectivas concentraciones en mol L^{-1}. (recuerde que 1 M equivale a 1 mol L^{-1}). Para simplificar, se omite la concentración estándar $c^\circ = 1$ mol L^{-1} .

Constante de Avogadro:	$N_A = 6{,}022\cdot10^{23}$ mol^{-1}
Constante universal de los gases:	$R = 8{,}314$ J mol^{-1} K^{-1}
Presión estándar:	$p^\circ = 1$ bar $= 10^5$ Pa
Presión atmosférica:	$P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013\cdot10^5$ Pa
Cero en la escala Celsius:	273,15 K
Constante de Faraday:	$F = 9.649\cdot10^4$ C mol^{-1}
Watt:	1 W = 1 J s^{-1}
Kilowatt hora:	1 kWh $= 3{,}6\cdot10^6$ J
Constante de Planck:	$h = 6{,}626\cdot10^{-34}$ J s
Velocidad de la luz en el vacío:	$c = 2{,}998\cdot10^8$ m s^{-1}
Carga elemental:	$e = 1{,}6022\cdot10^{-19}$ C
Potencia eléctrica:	$P = \Delta E \times I$
Eficiencia:	$\eta = P_{obtained}/P_{applied}$
Relación de Planck-Einstein:	$E = hc/\lambda$
Ecuación de los gases ideales:	$pV = nRT$
Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n\,F\,E_{cell}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Cociente de reacción Q para una reacción a A(aq) + b B(aq) = c C(aq) + d D(aq):	$Q = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Ecuación de Henderson−Hasselbalch:	$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[A^-]}{[AH]}$
Ecuación de Nernst–Peterson:	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$
donde Q es el cociente de la semi-reacción de reducción	at $T = 298$ K, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0{,}059$ V
Ley Beer–Lambert:	$A = \varepsilon l c$
Leyes integradas de velocidad:	
- Orden cero:	$[A] = [A]_0 - kt$
- Primer orden:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
- Segundo orden:	$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$
Tiempo de vida media del proceso de primer orden:	$t_{1/2} = \ln 2/k$
Masa molar promedio-número M_n:	$M_n = \dfrac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Masa molar promedio-masa M_w:	$M_w = \dfrac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Índice de disperción I_p:	$I_p = \dfrac{M_w}{M_n}$

Recuerde:

La unidad de concentración molar es "M" o "mol L^{-1}":

1 M = 1 mol L^{-1} 1 mM = 10^{-3} mol L^{-1} 1 µM = 10^{-6} 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

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 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.
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 Químicos

Para todos los problemas

Chemicals (Reactivos)	La etiqueta dice	GHS hazard statements
Agua desionizada en: Piseta (mesa de trabajo) Botella de plástico (mesa de trabajo) Recipiente plástico (campana)	**Deionized Water**	Not hazardous
Etanol, en una piseta	**Ethanol**	H225, H319
300 mL de tu muestra de vino en botella de plástico ámbar.	**Wine sample**	H225, H319

Para el Problema P1

Chemicals (Reactivos)	La etiqueta dice	GHS hazard statements
4-nitrobenzaldehído, 1,51 g en un vial de vidrio ámbar.	**4-nitrobenzaldehyde**	H317, H319
Eluyente **A**, 20 mL en vial de vidrio	**Eluent A**	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Eluyente **B**, 20 mL en vial de vidrio	**Eluent B**	H225, H290, H304, H314, H319, H336, H410
Oxone® (sal de peroxomonosulfato de potasio), 7,87 g en botella plástica.	**Oxone®**	H314
Muestra de 4-nitrobenzaldehído para CCF	**TLC standard**	H317, H319

Para problema P2

Chemicals (reactivos)	La etiqueta dice:	GHS hazard statements
1 M solución de tiocianato de potasio, 20 mL en botella de plástico	**KSCN 1 M**	H302+H312+H332, H412
0,00200 M solución de tiocianato de potasio, 60 mL en botella de plástico	**KSCN 0.00200 M**	Not hazardous
1 M solución de ácido perclórico, 10 mL en botella de plástico	**$HClO_4$**	H290, H315, H319
0,00200 M solución de Fe(III), 80 mL en botella de plástico	**Fe(III) 0.00200 M**	Not hazardous
0,000200 M solución de Fe(III), 80 mL en botella de plástico	**Fe(III) 0.000200 M**	Not hazardous
0,3% peróxido de hidrógeno, 3 mL en una botella de vidrio ámbar	**H_2O_2**	Not hazardous

Para problema P3

Chemicals (reactivos)	La etiqueta dice	GHS hazard statements
0,01 M solución de yodo, 200 mL en una botella de vidrio ámbar.	**I_2**	H372
0,03 M solución de tiosulfato de sodio, 200 mL en una botella de plástico	**$Na_2S_2O_3$**	Not hazardous
1 M solución de NaOH, 55 mL en una botella de plástico	**NaOH**	H290, H314
2,5 M solución de ácido sulfúrico, 80 mL en una botella de plástico	**H_2SO_4**	H290, H315, H319
0,5 M solución de yoduro de potasio, 25 mL, en una botella de plástico	**KI**	H372
Yodato de potasio, aproximadamente 100 mg (ver masa exacta en la etiqueta), en vial de vidrio	**KIO_3**	H272, H315, H319, H335
Solución de almidón, 25 mL en una botella de plástico	**Starch**	Not hazardous

Equipos y materiales para todos los problemas

Equipo individual	Cantidad
Propipeta	1
Lentes de seguridad	1
1 L botella de plástico para desechos orgánicos, con etiqueta "**Organic waste**"	1
Papel secante	15 hojas
Precision wipers (hojas limpiadoras de cubetas)	30 hojas
Espátula (grande)	1
Espátula (pequeña)	1
Cronómetro	1
Lápiz	1
Goma de borrar	1
Bolígrafo de tinta negra	1
Marcador permanente para vidrio	1
Regla	1

Equipo a compartir	Cantidad
Lámpara de UV para ver placa CCF	2 por laboratorio
Colorímetro	5 por laboratorio
Guantes de nitrilo	De cualquier tamaño, pedir al asistente.
Hielera o recipiente para hielo	1 por laboratorio

Para problema P1

Equipo individual	Cantidad
Soporte: - Pinzas pequeñas - Pinza grande	1 2 1
Erlenmeyer con unión esmerilada, 100 mL	1
Erlenmeyer con unión esmerilada, 50 mL	1
Condensador de bolas para reflujo	1
Plancha de calentamiento y agitación	1
Cristalizador	1
Agitador magnético	1
Matraz quitazato	1
Büchner con adaptador de goma	1
Bolsa con cierre con 3 piezas de papel filtro.	1
Cápsula de Petri (**con los capilares adentro**)	1
Cámara de elución para CCF con etiqueta "**TLC elution chamber**"	1
Bolsa con tres placas de CCF (con indicador de fluorescencia), etiquetado con su Código de Estudiante (Student Code)	1
Capilares para sembrar CCF (en cápsula de Petri)	4
Pinzas de plástico	1
Agitador de vidrio	1
Cilindro graduado, 25 mL	1
Vaso de precipitado, 150 mL	2
Embudo de plástico	1

Pipetas de plástico	2
Viales de vidrio ámbar para muestras de cromatografía, 1,5 mL, con tapa, y etiquetados **C** y **R**	2
Vial pre-pesado de vidrio ámbar de 10 mL, etiquetado con su Código de Estudiante (Student Code)	1
Pescador o manga para recuperar el agitador magnético	1

Para problema P2

Equipo individual	Cantidad
Pipeta volumétrica, 10 mL	1
Pipeta graduada, 10 mL	3
Pipeta graduada, 5 mL	3
Gradilla para tubos de ensayo	1
Tubos de ensayo	15
Tapones para tubos de ensayo	7
Cubetas para colorímetro, 1,0 cm de paso de luz	2
Vaso de precipitado, 100 mL	2
Pipetas de plástico	15

Para problema P3

Equipo individual	Cantidad
Soporte universal con pinza para bureta	1
Bureta, 25 mL	1
Embudo de vidrio	1
Erlenmeyer, 100 mL	3
Erlenmeyer, 250 mL	3
Vaso de precipitado, 150 mL	1
Vaso de precipitado, 100 mL	2
Balón aforado, 100 mL, con tapón	1
Pipeta volumétrica, 50 mL	1
Pipeta volumétrica, 25 mL	1
Pipeta volumétrica, 20 mL	1
Cilindro graduado, 25 mL	1
Cilindro graduado, 10 mL	1
Cilindro graduado, 5 mL	1
Pipetas de plástico	3
Parafilm	20 piezas

Problem P1 13% of total	Question	Yield	Purity	TLC	P1.1	P1.2	Total
	Points	12	12	8	2	3	37
	Score						

Problema P1. La oxidación "verde" del nitrobenzaldehído

A lo largo de las últimas décadas, los químicos han intentado reemplazar agentes dañinos en procesos de oxidación, y así reducir el tratamiento de desechos tóxicos para el medio ambiente. En este problema, el peroxomonosulfato de potasio ha sido escogido como agente oxidante porque solo produce sales de sulfato que ni son tóxicas ni contaminantes. Acá se le proporciona como Oxone®. Adicionalmente, la reacción se realizará en una mezcla de agua y etanol porque éstos están clasificados como solventes "verdes".

El objetivo de este problema es realizar la oxidación del 4-nitrobenzaldehído, recristalizar el producto, comparar eluyentes de Cromatografía de Capa Fina (CCF), y verificar la pureza del producto usando CCF.

Nota: Los desechos de etanol deben ser vertidos en la botella de "Organic waste".

Procedimiento

I. Oxidación del 4-nitrobenzaldehído

1. **Mezcle** 20 mL de agua y 5 mL de etanol.

2. **Introduzca** el agitador magnético en el Erlenmayer **esmerilado** de 100 mL.

3. **Transfiera** los 1,51 g, previamente pesados, de 4-nitrobenzaldehído en el Erlenmayer. **Añada** toda la mezcla de agua/etanol. **Sostenga** con la pinza el Erlenmayer al soporte universal. **Comience** a agitar la mezcla, y luego **añada** los 7,87 g , previamente pesados, de Oxone®.

4. **Conecte** el condensador de bola, ya engrasado, soltando suavemente la pinza grande y ajustando las uniones esmeriladas (vea la Figura 1). **Levante** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá a abrir la llave del agua y encender la plancha de calentamiento.

5. **Caliente** la mezcla de reacción con un reflujo suave (aproximadamente 1 gota por segundo) por 45 minutos. La marca en la plancha de calentamiento corresponde al calor necesario para obtener un reflujo suave.

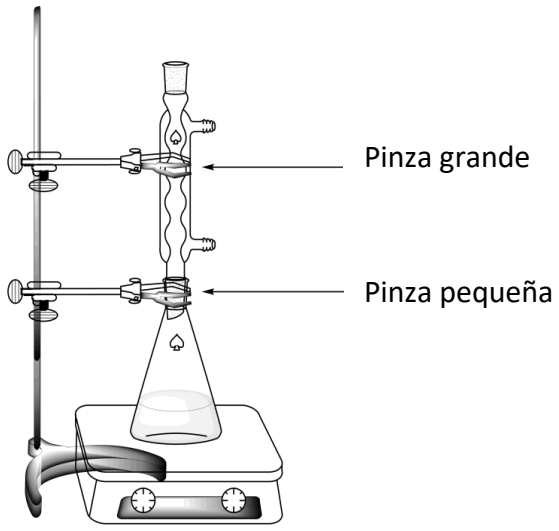


Figura 1. Montaje para calentar la mezcla de reacción bajo reflujo

6. Luego **apague** el calentamiento de la plancha. **Remueva** la plancha y **deje** enfriar la mezcla de reacción por 10 minutos. Llene el plato de cristalización con una mezcla de agua y hielo, y en ella **coloque** el Erlenmayer con la mezcla de reacción. **Déjela** reposar allí por 10 minutos.

7. **Monte** un aparato de filtración al vacío (vea la Figura 2) usando un Büchner, un papel de filtro, y un quitazato que debe estar asegurado al soporte del laboratorio con una pinza pequeña. **Levante** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá a mostrarle cómo conectar el quitazato al vacío.

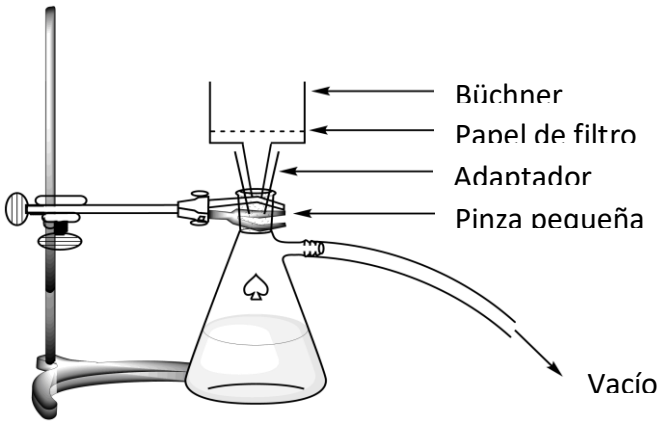


Figura 2. Montaje para la filtración al vacío

8. **Moje** el papel de filtro con agua y **asegúrese** de que cubre todos los agujeros del Büchner.

9. **Añada** la suspensión del producto impuro en el Büchner. **Lave** varias veces el sólido con agua desionizada (por lo menos 4×20 mL).

10. **Deje** secar el precipitado por 5 minutos al vacío. **Desconecte** el vacío. **Use** la espátula pequeña para transferir una punta de la espátula de producto en el vial de color ámbar de 1,5 mL, **etiquetado C**. **Cierre** el vial y **guárdelo** para la parte III.

11. **Transfiera** todo lo que queda del sólido en el Erlenmayer esmerilado de 50 mL.

12. **Lave** tanto el quitazato como el Büchner con etanol y agua. Recuerde **vertir** tanto el filtrado como los desechos de etanol en la botella "Organic Waste".

II. Recristalización del producto

13. **Mezcle** 9 mL de agua con 21 mL de etanol.

14. **Realice** la recristalización del producto impuro contenido en el Erlenmayer esmerilado de 50 mL en el mismo montaje de reflujo (vea la Figura 1). **Levante** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá a abrir la llave de agua y encender la plancha de calentamiento. **Añada** la cantidad apropiada de mezcla agua/etanol por la parte de arriba del condensador.

15. Una vez que el producto ha cristalizado, **use** el mismo procedimiento descrito anteriormente (I.7-I.10) para aislar el producto purificado. **Utilice** la espátula pequeña para transferir una punta de la espátula de producto recristalizado en el vial de color ámbar de 1,5 mL, **etiquetado R**. **Cierre** el vial y **guárdelo** para la parte III.

16. **Transfiera** el sólido purificado en el vial, previamente pesado, y etiquetado con su Código de Estudiante. **Cierre** el vial.

17. **Vierta** el filtrado en la botella "Organic waste" y **levante** su tarjeta de HELP. Un asistente de laboratorio vendrá a cerrar la llave de agua.

III. Análisis de CCF

18. **Prepare la cámara de elución. Llene** la cámara de elución, etiquetada "TLC elution chamber", con aproximadamente 0,5 cm de altura de eluente A. Cúbralo con la cápsula de Petri como tapa. **Espere** que el eluyente sature la atmósfera de la cámara de elución.

19. **Prepare sus muestras**. A usted se le proporciona una muestra de 4-nitrobenzaldehído en un vial de color ámbar etiquetado **TLC standard** (denotado como **S** en la CCF). Usted también tiene una pequeña muestra de su producto impuro (vial **C**) y su producto recristalizado (vial **R**) en otros dos viales de color ámbar. **Añada** aproximadamente 1 mL de etanol en cada uno de los viales para disolver sus muestras.

20. **Prepare la placa de CCF**. Use un lápiz para **marcar** la línea de siembra (1 cm por encima de la base de la placa), las posiciones dónde se sembrarán las 3 muestras, y la línea del solvente. **Etiquete** las posiciones como **S** (reactivo de partida), **C** (producto impuro), y **R** (producto recristalizado) (vea la Figura 3). En la parte superior derecha de la placa, **escriba** el eluyente utilizado (primero **Eluente A**, y luego **Eluente B**). **Siembre** las tres muestras en las placas usando los capilares.

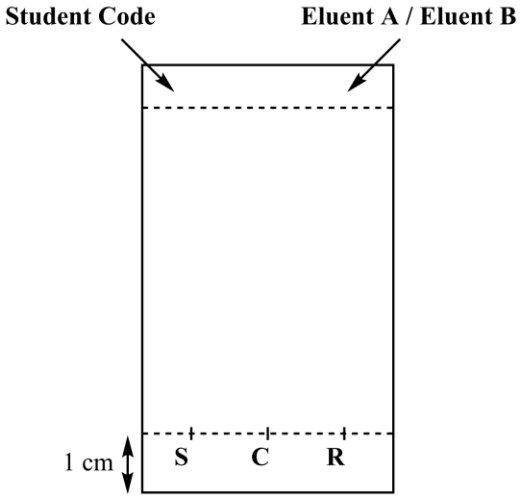


Figura 3. Preparación de una placa de CCF

21. **Realice la CCF**. Utilizando las pinzas, **introduzca** la placa de CCF en la cámara de elución "TLC elution chamber" y **cúbrala** con una cápsula de Petri. **Eluya** el solvente hasta la línea superior. **Utilice** las pinzas para **retirar** la placa y déjela secar en aire.

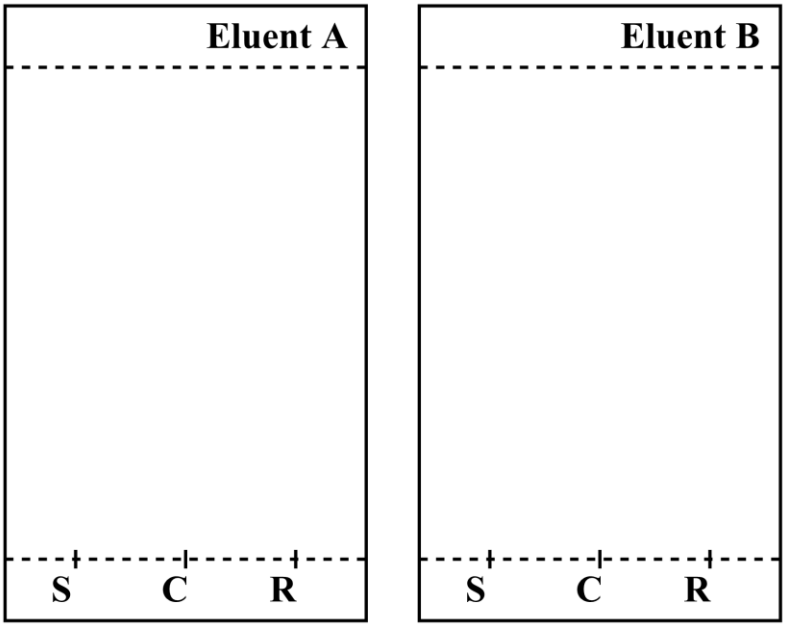
22. **Visualice la CCF. Coloque** la placa de CCF bajo la lámpara de UV localizada en la campana de uso común. Con un lápiz, **encierre** en un círculo todas las marcas visibles.

23. **Vierta el eluyente en la botella "Organic waste".**

24. **Repita** el procedimiento (I.1-I.6) con el eluyente B.

25. **Coloque** sus placas en la bolsa etiquetada con su Código de Estudiante (Student Code).

Resultados de su análisis de CCF (**complete** los esquemas con sus resultados). Usted puede usar los siguientes esquemas para dibujar sus placas de CCF y responder las siguientes preguntas. **Los esquemas no serán evaluados**.



Al final del examen, su supervisor del laboratorio vendrá a buscar lo siguiente:

- Vial de vidrio etiquetado con su **Student Code/Código de Estudiante** con su producto recristalizado.
- Placas de CCF eluídas en **A** y **B** y guardadas en la bolsa etiquetada con su **Student Code/Código de Estudiante**.

Submitted items			
Recrystallized product	□		
TLC plate A	□		
TLC plate B	□		
Signatures		_____	_____
		Student	Lab Supervisor

Preguntas

1. **Proponga** la estructura del producto final de la reacción del 4-nitrobenzaldehído con el Oxone®.

2. Basado en sus resultados de la CCF, **responda** las siguientes preguntas.

- ¿Cuál eluyente es mejor para monitorear el progreso de la reacción?

□ **A** □ **B**

- El producto impuro (C) contiene trazas de 4-nitrobenzaldehído.

□ **Verdadero** □ **Falso**

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

□ **Verdadero** □ **Falso**

Problem P2 14% of total	Question	Calibration	Iron determination	P2.1	P2.2	P2.3	Stoichiometry determination	P2.4	P2.5	Total
	Points	10	6	3	4	3	9	3	2	40
	Score									

Problema P2. La edad de hierro del vino

El hierro es un elemento que puede ser encontrado naturalmente en el vino. Cuando su concentración excede los 10-15 mg por litro, la oxidación de hierro(II) a hierro(III) puede resultar en una pérdida de calidad por formación de precipitados. Por lo tanto, es necesario determinar el contenido de hierro en el vino durante su producción.

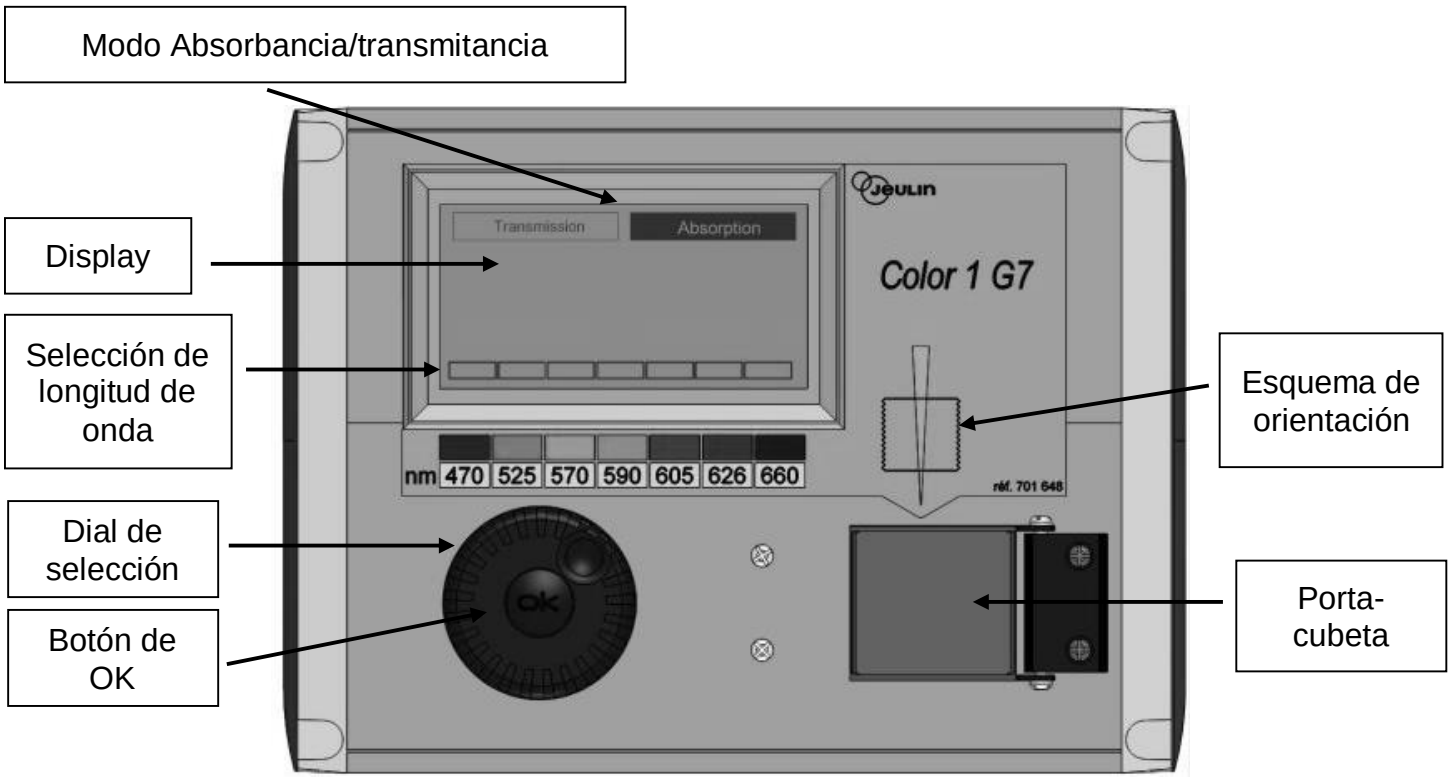
Debido a que la concentración de especies de hierro es muy baja, se utiliza un complejo coloreado de hierro(III) con el ligando tiocianato SCN^- para cuantificar espectrofotométricamente la cantidad de hierro.

Su objetivo es determinar la concentración total de hierro en el vino blanco proporcionado, utilizando espectrofotometría, y determinar la estequiometría del complejo tiocianato-hierro(III).

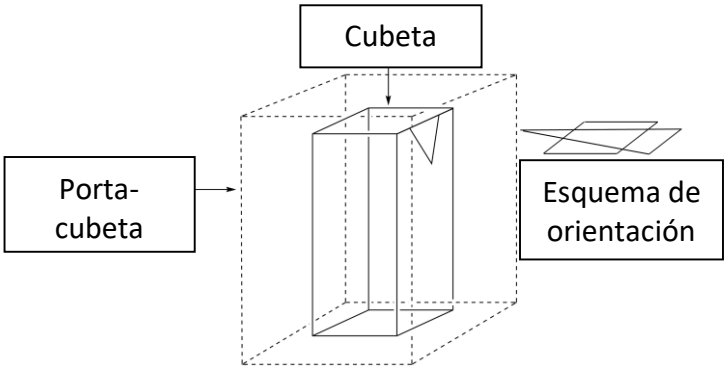
ADVERTENCIAS

- En esta prueba le serán entregadas dos soluciones de hierro(III) y dos de tiocianato de potasio, de diferente concentración. **Tenga cuidado de no confundirlas.**
- Una vez que tenga listas las soluciones para mediciones espectrofotométricas, **registre la absorbancia en un período no mayor de una hora luego de la adición del tiocianato**.
- Cuándo necesite un colorímetro, levante su tarjeta HELP. Un asistente de laboratorio le dará un colorímetro etiquetado. Usted tendrá uso exclusivo de ese colorímetro por un período de 15 minutos. Un asistente de laboratorio se lo retirará tan pronto como hayan transcurrido los 15 minutos. Si no hay un colorímetro disponible, se le colocará en una lista de espera.
- Las instrucciones de uso del colorímetro se presentan en la próxima página.
- Puede acceder al colorímetro hasta un máximo de tres veces en este problema.

Instrucciones de uso del colorímetro



- Enchufe el colorímetro.
- Revise que la opción “Absorbance” se encuentre seleccionada. Si no lo está, gire el dial de selección hasta que la línea pespunteada/discontinua aparezca alrededor de “Absorption” y luego presione el botón de OK.
- Gire el dial de selección hasta que aparezca una línea pespunteada/discontinua en la longitud de onda deseada (470 nm). Presione el botón de OK.
- Coloque en el porta-cubeta la cubeta con una solución de blanco (utilice aproximadamente tres cuartos del volumen de la cubeta). Tenga cuidado de elegir la orientación correcta (mire el esquema de orientación en el colorímetro, la dirección del haz se indica con una flecha amarilla, ver la figura). Empuje la cubeta hasta la posición final. Cierre la tapa del porta-cubeta.
- Gire el dial de selección hasta que una línea pespunteada/discontinua aparezca alrededor de “Absorbance” y presione el botón OK. Utilizando nuevamente el dial, marque “Calibration” y presione nuevamente el botón OK.
- Espere hasta que se lea en el display 0,00 (ó -0,00).
- Coloque la cubeta con la solución a analizar en el porta-cubeta (utilizando aproximadamente tres cuartos del volumen de la cubeta). Cierre la tapa.
- Lea el valor de absorbancia.



I. Determinación del contenido de hierro en el vino

En esta parte necesitará las soluciones **0,000200 mol/L (M) en hierro(III) y 1 mol/L (M) en tiocianato de potasio.**

Procedimiento

1. **Prepare** 6 tubos de ensayo agregando a cada tubo los volúmenes requeridos de las soluciones proporcionadas, como se describe en la tabla a continuación

Tube #	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Solución 0,000200 M en hierro(III)	1,0 mL	2,0 mL	4,0 mL	6,0 mL		
Solución 1 M en ácido perclórico	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL	1,0 mL
Vino					10,0 mL	10,0 mL
Solución de peróxido de hidrógeno					0,5 mL	0,5 mL
Agua destilada	9,5 mL	8,5 mL	6,5 mL	4,5 mL		1,0 mL

2. **Tape** los tubos y **homogenice**.

3. **Agregue** 1,0 mL de solución 1 M en tiocianato de potasio en los tubos **1**, **2** **3**, **4** y **5**. **No** agregue en el tubo **6**. **Tape** los tubos y **homogenice**.

4. Cuando todos los tubos estén listos, **levante** su tarjeta HELP para que un asistente de laboratorio le asigne un colorímetro.

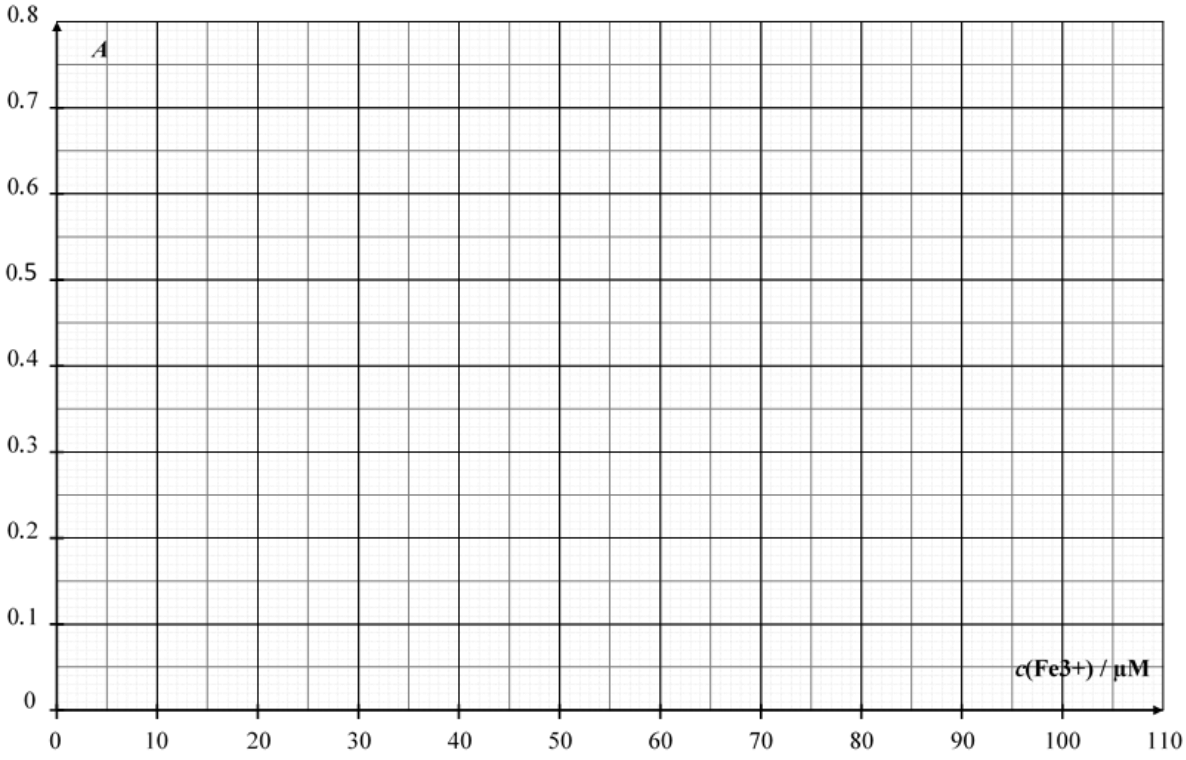
5. **Prepare** el colorímetro utilizando el procedimiento descrito anteriormente (ver página 16). **Elija** una longitud de onda de 470 nm. **Utilice** agua destilada para el blanco.

6. **Registre** la absorbancia de cada tubo (**1** al **6**), a esa longitud de onda. **Reporte** los resultados en la siguiente tabla. **Levante** su tarjeta HELP para devolver el colorímetro si termina antes del tiempo estipulado.

Tubo #	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Absorbancia (a 470 nm)						
Concentración analítica de Fe^{3+} en el tubo $c(Fe^{3+})$ / μM	16	32	64	96		
Código del colorímetro						

Preguntas

1. **Grafique** la absorbancia *A* de los tubos **1** a **4** en función de la concentración analítica de Fe^{3+} en cada tubo.



- Marque en la siguiente tabla los datos a considerar para su curva de calibración.

Tubo #	**1**	**2**	**3**	**4**
Valores de absorbancia para curva de calibración				

2. Utilizando el gráfico anterior y los datos que consideró, **dibuje** la línea recta correspondiente a la curva de calibración y **determine** la concentración analítica de Fe^{3+} (en µmol L^{-1}) en el tubo **5**.

$c(Fe^{3+})_{TUBO\ 5}$ = _____ µmol L^{-1}

Si no pudo calcular, utilice $c(Fe^{3+})$ = 50 µmol L^{-1} en el resto del problema.

3. **Calcule** la concentración de hierro, en mg por litro, del vino blanco estudiado.

c_m**(hierro) =** _____ **mg** L^{-1}

II. Determinación de la estequiometría del complejo

En esta parte necesitará las soluciones 0,00200 M en hierro(III) y 0,00200 M en tiocianato de potasio.

Procedimiento

En la primera parte de este problema se utilizó el color del complejo hierro(III)-tiocianato para determinar la concentración de hierro en una muestra de vino. La parte II de este problema tiene como objetivo investigar la estequiometría del complejo $[Fe_a(SCN)_b]^{(3a-b)+}$ (las moléculas de agua coordinadas no se muestran), donde *a* y *b* son números enteros no mayores a 3.

Para esta parte se le proporcionan las siguientes soluciones acuosas:

- Solución **0,00200 M en hierro(III)** (acidificada previamente) (80 mL)
- Solución **0,00200 M en tiocianato de potasio** (80 mL)

También tiene tubos de ensayo (con tapones que puede lavar y secar), pipetas graduadas, una cubeta, un colorímetro (a pedido) y cualquier otro material que tenga en su mesa y piense que sea útil.

4. **Complete** las primeras tres filas de la siguiente tabla con los volúmenes que le permitirán determinar la estequiometría del complejo mediante espectrofotometría. *No es necesario llenar todas las columnas*. **Calcule** la fracción moral de hierro(III) en cada tubo utilizando la siguiente fórmula:

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

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

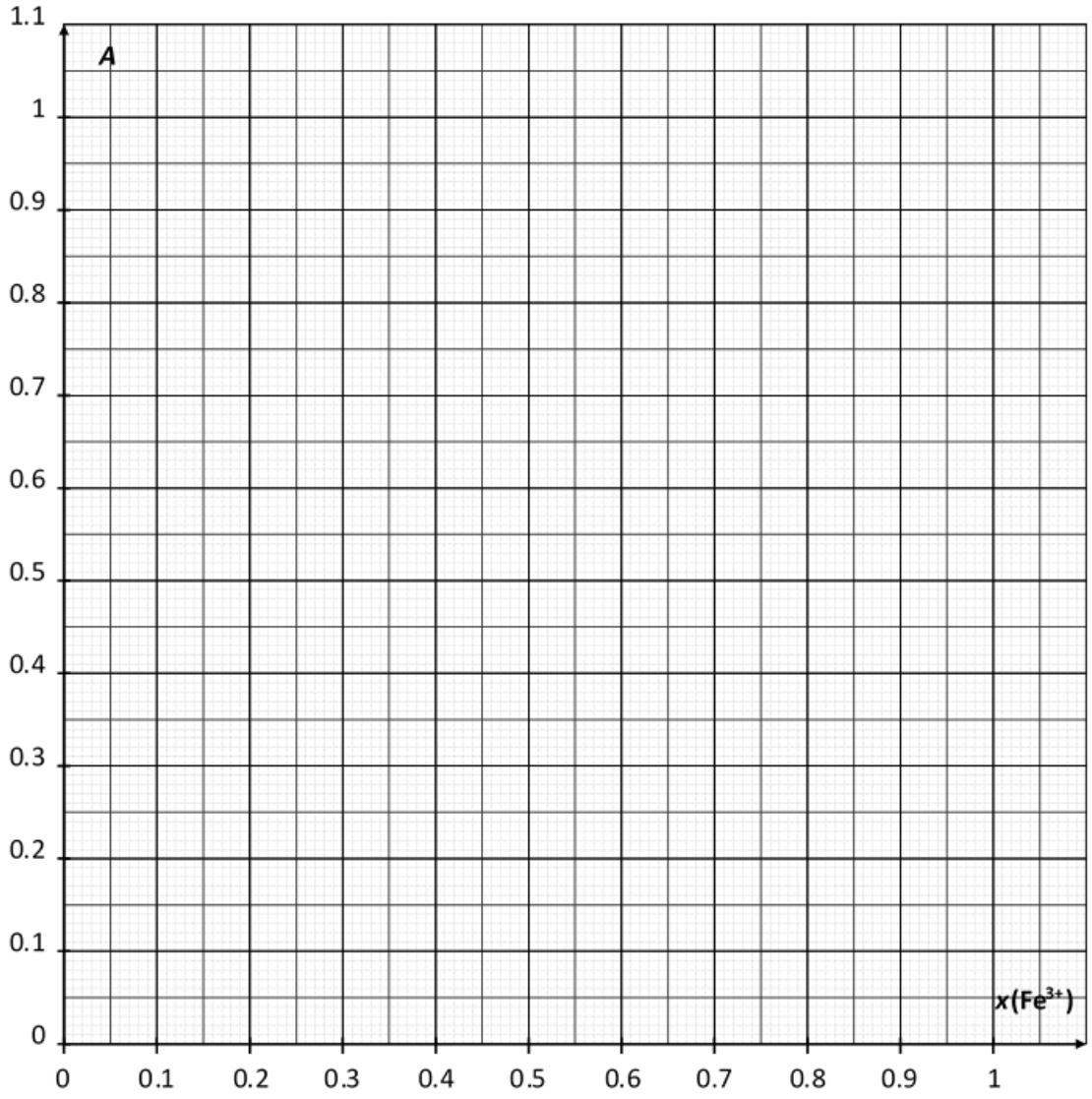
5. **Prepare** los tubos. Cuando todos los tubos estén listos, **levante** su tarjeta HELP para que un asistente de laboratorio le asigne un colorímetro.

6. **Prepare** el colorímetro utilizando el procedimiento descrito anteriormente (ver página 16). **Elija** una longitud de onda de 470 nm. **Utilice** agua destilada para el blanco.

7. **Registre** la absorbancia de cada tubo a esta longitud de onda. **Escriba** los resultados en la tabla de la página anterior.

Preguntas

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



5. Basado en sus resultados experimentales, **determine** la estequiometría del complejo $[(Fe)_a(SCN)_b]^{(3a-b)+}$.

a = _____ ***b*** = _____

Problem P3 13% of total	Question	Titration I	Titration II	Titration III	P3.1	P3.2	P3.3	P3.4	P3.5	Total
	Points	10	10	8	4	4	2	2	2	42
	Score									

Problema P3. El preservante del vino

El dióxido de azufre, SO_2, es usado como preservante del vino. Cuando se añade SO_2 al vino, éste puede reaccionar con el agua produciendo iones bisulfito, HSO_3^-, y protones, H^+. El bisulfito, a su vez, puede transformarse en ion sulfito, SO_3^{2-}, por pérdida de un segundo protón.

$$SO_2 + H_2O = H^+ + HSO_3^-$$
$$HSO_3^- = H^+ + SO_3^{2-}$$

Estas tres formas distintas del dióxido de azufre acuoso pueden reaccionar con las sustancias químicas presentes en el vino tales como acetaldehído, pigmentos, azúcares, etc. formando productos P. La concentración total de dióxido de azufre es la suma de las concentraciones de las tres especies (SO_2, HSO_3^- y SO_3^{2-}) y de P.

La concentración de este preservante está regulada porque los sulfitos y el dióxido pueden ser dañinos para algunas personas. En la Unión Europea, la concentración máxima total de dióxido de azufre es de 100 mg L^{-1} para el vino tinto y de 150 mg L^{-1} para el vino blanco o rosado.

Su objetivo es determinar la concentración total de dióxido de azufre en una muestra de vino blanco mediante una titulación yodométrica.

Procedimiento

I. Estandarización de la solución de tiosulfato de sodio

1. Se le ha entregado una muestra de aproximadamente 100 mg de yodato de potasio KIO_3. La masa exacta está escrita en la etiqueta del vial. **Escribe este valor** en la tabla que se presenta en la siguiente página.

2. **Prepare** 100 mL de una solución de yodato de potasio usando el balón aforado de 100 mL, empleando toda la muestra de yodato de potasio que se le entregó y agua desionizada. Esta solución es denotada como **S**.

3. En un Erlenmeyer de 100 mL, **añada**:
- 20 mL de la solución **S** medidos con una pipeta volumétrica;
- 5 mL de la solución de yoduro de potasio (0.5 M), medidos con un cilindro graduado de 5 mL;
- 10 mL de la solución de ácido sulfúrico (2.5 M), medidos con un cilindro graduado de 10 mL.

4. **Agite** manualmente el Erlenmeyer, **cúbralo** con un trozo de Parafilm, y **déjelo** reposar en su mesa de trabajo por lo menos por 5 minutos.

5. **Llene** la bureta con una solución de tiosulfato usando un vaso de precipitado. **Titule** el contenido del matraz Erlenmeyer agitando constantemente. Cuando la solución se torne de color amarillo pálido, **añada** 10 gotas de la solución de almidón y **continúe titulando** hasta que la solución se vuelva incolora. **Registre** el volumen usado en esta titulación como volumen $\boldsymbol{V_1}$.

6. **Repita** el procedimiento (I.3-I.5) las veces que considere necesario.

Masa exacta de yodato de potasio (ver la etiqueta)	

Análisis n°	**V_1 / mL**
1	
2	
3	
Valor de V_1 / mL	

II. Estandarización de la solución de yodo

1. Con una pipeta volumétrica, **transfiera** 25 mL de una solución de yodo $\mathbf{I_2}$ a un Erlenmeyer de 100 mL.

2. **Titule** el contenido del Erlenmeyer con una solución de tiosulfato de sodio. Cuando la solución se torne de color amarillo pálido, **añada** 10 gotas de la solución de almidón y **continúe titulando** hasta que la solución se vuelva incolora. **Registre** el volumen añadido como volumen V_2.

3. **Repita** el procedimiento (II.1-II.2) las veces que considere necesario.

Análisis n°	**V_2 / mL**
1	
2	
3	
Valor de V_2 / mL	

III. Determinación de la concentración total de dióxido de azufre

1. Con una pipeta volumétrica, **transfiera** 50 mL de la muestra de vino a un matraz Erlenmeyer de 250 mL.

2. **Añada** 12 mL de la solución de hidróxido de sodio (1 M), medidos con un cilindro graduado de 25 mL. **Cubra** el Erlenmayer con un trozo de Parafilm, **agite** manualmente la mezcla y déjela reposar por al menos 20 minutos.

3. **Añada** 5 mL de solución de ácido sulfúrico (2.5 M), y aproximadamente 2 mL de solución de almidón usando una pipeta de plástico.

4. **Titule** el contenido del Erlenmeyer con una solución de yodo en la bureta, hasta que aparezca un color oscuro y permanezca por lo menos 15 segundos. **Registre** el volumen de esta titulación como volumen V_3.

5. **Repita** el procedimiento (III.1-III.4) las veces que considere necesario.

Análisis n°	**V_3 / mL**
1	
2	
3	
Valor de V_3 / mL	

Preguntas

1. **Escriba** las ecuaciones químicas balanceadas de todas las reacciones que ocurren durante la estandarización de la solución de tiosulfato de sodio.

2. **Calcule** la concentración molar de la solución de tiosulfato de sodio. La masa molar del yodato de potasio es $M(KIO_3) = 214{,}0\ g\ mol^{-1}$.

$$c(S_2O_3^{2-}) = _____\ mol\ L^{-1}$$

Si no pudo calcular la $c(S_2O_3^{2-})$, use $c(S_2O_3^{2-}) = 0{,}0500\ mol\ L^{-1}$ para el resto del problema.

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

$c(I_2)$ = _____ mol L^{-1}

Si no pudo calcular la $c(I_2)$, use como valor $c(I_2) = 0{,}00700$ mol L^{-1} para el resto del problema.

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

5. **Calcule** la concentración total, en mg por litro, de dióxido de azufre en la muestra de vino. La masa molar del dióxido de azufre es $M(SO_2) = 64{,}1$ g mol^{-1}.

$c(SO_2)$ = _____ mg L^{-1}

PENALTIES

Incident #	Student signature	Lab supervisor signature
1 (no penalty)		
2		
3		
4		
5		