

XIV Olimpiada Iberoamericana de Química.

Facultad de Química



Universidad
de La Habana



OIAQ 09

EXAMEN PRÁCTICO

La Habana, Cuba, 2009.

INSTRUCCIONES GENERALES PARA EL EXAMEN PRÁCTICO

1. Durante todo el tiempo que esté en el laboratorio deberá usar el material de seguridad que se le ha suministrado. El material consiste en bata, gafas (espejuelos) y guantes. Puede usar los suyos si estos han sido autorizados.
2. Se espera que los participantes trabajen en forma segura y sociable y que conserven limpio el equipo y su ambiente de trabajo. Pregunte al asistente de laboratorio si tiene alguna duda concerniente a las medidas de seguridad.
3. Este examen práctico tiene una duración total de 4 horas y media y consta de dos experimentos. Puede realizar el examen en el orden que desee.
4. Antes de iniciar su trabajo experimental lea cuidadosamente todo el examen práctico y analice las hojas de respuestas. Identifique dónde están los instrumentos y materiales que va a utilizar. Tiene 30 minutos para leer el examen y planificar el trabajo experimental.
5. Comience cuando se haya dado la señal de comienzo.
6. Tiene 4 horas para realizar todo el trabajo experimental y registrar sus resultados en la hoja de respuestas.
7. Para medir con las pipetas deberá utilizar únicamente la perita (propipeta).
8. Está estrictamente prohibido comer en el laboratorio. Puede solicitar al asistente permiso para pasar al baño o beber agua.
9. Escriba todas sus respuestas con tinta (NO con lápiz).
10. En el cuadro indicado en cada hoja de respuestas escriba su nombre y su código de identificación personal (está indicado en su puesto de trabajo).
11. Solo puede usar el material suministrado y su propia calculadora.
12. En caso de necesitar más reactivos o reponer alguna cristalería u otro instrumental diríjase al asistente de laboratorio. Esto será penalizado con un (1) punto.
13. El número de cifras significativas en las respuestas numéricas debe corresponder aproximadamente con el error experimental.
14. Deberá escribir todas sus respuestas en los cuadros que a tal efecto están en las hojas de respuestas. Lo que escriba fuera de esos cuadros no será calificado. Tampoco escriba nada en la parte posterior de las hojas. Si necesita más hojas para cálculos o reemplazar alguna(s) hoja(s) de respuesta por otra(s) pídasela(s) al asistente de laboratorio.
15. Se le dará un aviso 15 minutos antes de que finalice el tiempo estipulado.
16. Cuando escuche la señal de **terminar** debe dejar de trabajar inmediatamente si no, se le anulará el problema en que estaba trabajando.
17. Cuando termine el examen debe colocar todas sus hojas en el sobre que se le dará y debe cerrarlo en presencia del asistente de laboratorio que le entregará un recibo (resguardo). Sólo las hojas que estén dentro del sobre cerrado serán calificadas.
18. No salga del laboratorio hasta que no le den permiso para hacerlo.
19. Es imprescindible la entrega del examen con su nombre y código.

Residuos químicos y de material de vidrio.

1. Los residuos químicos debe colocarlos en los recipientes indicados para tal fin.
2. El material de vidrio roto debe colocarlo en la cubeta de desperdicios de vidrio.

Limpieza.

Al terminar debe dejar limpio y ordenado su puesto de trabajo.

Disoluciones y reactivos (1 conjunto por estudiante).

200 mL de disolución buffer A
110 mL de disolución buffer B
35 mL de disolución de H_3AsO_3 (0,03mol/L)
40 mL de disolución de KIO_3 (0,1 mol/L)
150 mL de disolución de KI (0,2 mol/L)
120 mL de disolución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
60 mL de disolución de HCl (1:1)
15 mL de disolución de difenilamina
120 mL de disolución de mezcla ácida ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$)
12 granallas de Zn
50 mL de disolución de muestra problema

Materiales proporcionados (1 equipo completo para cada estudiante).

2 buretas de 50 mL
2 buretas de 100 mL
3 Erlenmeyer (fiolas) de 100 mL
4 Erlenmeyer (fiolas) de 250 mL
3 Erlenmeyer (fiolas) de 500 mL
6 vasos de precipitado (vaso de Bohemia, beaker) de 100 mL
2 vasos de precipitado (vaso de Bohemia, beaker) de 150 mL
3 vasos de precipitado (vaso de Bohemia, beaker) de 250 mL
1 frasco lavador
1 cronómetro
2 soportes universales
1 pinza de buretas sencilla
1 pinza de buretas doble
2 pipetas de 5 mL
2 pipetas de 10 mL
1 probeta (cilindro graduado) de 25 mL
1 probeta (cilindro graduado) de 100 mL
3 embudos de 60 mm
6 embudos pequeños
1 varilla de vidrio
1 pera (propipeta)
Lápiz cristalográfico (marcador de vidrio)
Papel de filtro
Algodón
Gafas (espejuelos)
Bata
Guantes

PROBLEMA PRÁCTICO Nº 1:

Determinación de hierro en una pastilla de fumarato ferroso (fumarato de Fe(II))

Introducción:

La anemia (del griego, "sin sangre"), es una enfermedad de la sangre caracterizada por una disminución anormal en el número de glóbulos rojos (eritrocitos o hematíes) o en su contenido de hemoglobina. Los hematíes son los encargados de transportar el oxígeno al resto del organismo, y los pacientes anémicos presentan un cuadro clínico causado por el déficit de oxígeno en los tejidos periféricos.

Existen diferentes tipos de anemia. La anemia ferropénica es la más frecuente y se debe a un déficit de hierro, lo que origina una alteración en la síntesis de la hemoglobina. El tratamiento habitual para este tipo de anemia son los suplementos de hierro, por ejemplo, en forma de sulfato ferroso y fumarato ferroso. Sin embargo, las formas de hierro en el fumarato ferroso se toleran mejor que en el sulfato y producen menos efectos secundarios. El fumarato ferroso en pastillas es un preparado que contiene el hierro necesario para la formación y el funcionamiento de los glóbulos rojos que llevan el oxígeno a través del flujo sanguíneo. Este suplemento debe tomarse solo si se padece de anemia ferropénica o en caso de embarazo (ya que la embarazada necesita hierro adicional para su bebé).

De todo lo anterior se evidencia la necesidad de controlar la calidad de las pastillas comerciales de fumarato ferroso, en particular determinando su contenido de hierro. Para ello se utilizará el método volumétrico de oxidación-reducción que utiliza la valoración con una solución estándar de dicromato de potasio, en presencia del indicador redox: la difenilamina.

Trabajo Experimental:

Trabaje simultáneamente con tres réplicas (alícuotas, tomas) de la muestra

1. Tome una alícuota de 10,0 mL de la disolución de la pastilla (muestra problema) y pase a un erlenmeyer de 100 mL.
2. Adicione con cuidado aproximadamente 10 mL de HCl (1:1).
3. Inclíne el erlenmeyer y agregue cuidadosamente 3 granallas de Zn.
4. Coloque un embudo en la boca del erlenmeyer.
5. Deje reaccionar durante 15 min, agitando con cuidado regularmente.
6. Lave las paredes del embudo y del erlenmeyer con agua destilada y retire el embudo.
7. Introduzca un pedazo de algodón en un embudo y filtre la disolución para eliminar el Zn sobrante, recogiendo el filtrado en un erlenmeyer de 500 mL.
8. Lave varias veces con agua destilada el erlenmeyer original y el algodón.
9. Diluya el filtrado con agua destilada hasta un volumen aproximado de 300 mL.
10. Añada con cuidado aproximadamente 25 mL de la mezcla acuosa de H_2SO_4 y H_3PO_4 .
11. Adicione 6 gotas del indicador difenilamina.
12. Utilizando una bureta de 50,0 mL, valore con disolución patrón de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, hasta la aparición evidente de color violeta que no cambia si se añade más agente valorante. Agite fuertemente durante el transcurso de toda la valoración.

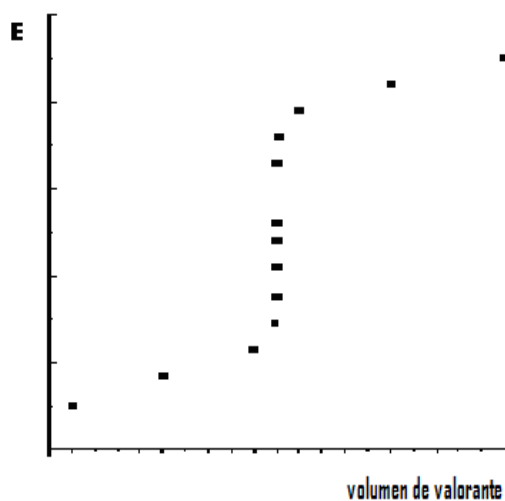
HOJAS DE RESPUESTAS

PROBLEMA PRÁCTICO Nº 1

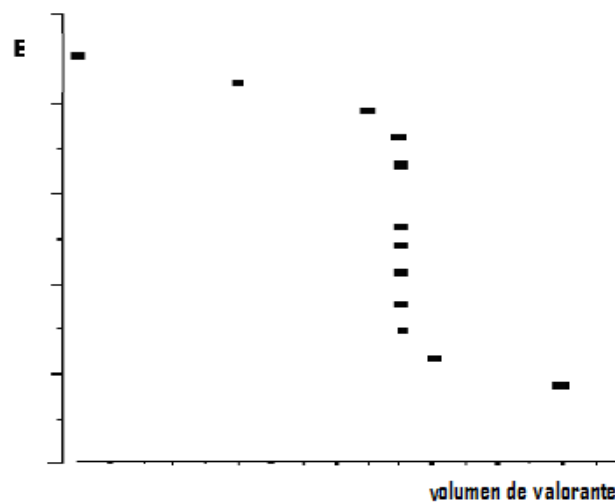
Código de la muestra _____

Disolución patrón de $K_2Cr_2O_7$: 1 mL de esta disolución equivale a 0,00250 g de hierro.

1. Escriba la ecuación iónica balanceada de la reacción de valoración.
2. ¿Cuál de las dos curvas de valoración que se muestran a continuación se ajusta al proceso de valoración efectuado? _____



Curva A



Curva B

3. ¿Se encuentra el punto de equivalencia de la valoración en el punto medio del salto de potenciales de la curva? _____SI _____NO
4. Escriba la ecuación iónica balanceada de la reacción que justifica el uso de las granallas de zinc.

5. Las granallas de Zn se eliminan para evitar la posible interferencia de este agente durante el transcurso de la valoración. _____SI _____NO

6. Señale con una **X** la(s) posible(s) razón(es) por las que se valora empleando un volumen grande de disolución:

___ Para que se observe mejor el cambio de color en el punto final de la valoración.

___ Para disminuir la concentración de H^+ y así disminuir el potencial del sistema del agente oxidante.

___ Para consumir menos agente valorante.

7. El ácido fosfórico forma un complejo muy estable e incoloro con el Fe^{3+} . Señale con una **X** la(s) consecuencia(s) de añadirlo en la valoración que acaba de realizar:

___ Disminuye el potencial del sistema del agente reductor.

___ Evita que el color del Fe^{3+} interfiera en la detección visual del punto final.

___ Brinda la posibilidad de emplear la difenilamina como indicador redox en esta determinación.

___ Aumenta el salto de potenciales alrededor del punto final de la valoración.

8. Volúmenes de disolución patrón de $K_2Cr_2O_7$ consumido en cada valoración:

Alícuota de la muestra	Volumen consumido (mL)
1	
2	
3	

Volumen de disolución patrón de $K_2Cr_2O_7$ que utilizará en el cálculo: _____ mL

9. Contenido de Fe en la pastilla expresado en % (m/m).

Considere que la disolución de la muestra que se le entregó para el análisis contiene 2,5 g de pastillas disueltas en 250 mL.

RESULTADO FINAL: % (m/m) de Fe en la pastilla = _____ %

Utilice el siguiente cuadro para realizar los cálculos de la pregunta 9.

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student to perform calculations for question 9. The box is centered on the page and occupies most of the lower half of the document.

Datos:

- E° del sistema del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr(III)} = 1,33 \text{ V}$
- E° del sistema del $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)} = 0,77 \text{ V}$
- E° del sistema del $\text{Zn(II)}/\text{Zn} = -0,76 \text{ V}$
- Zona de viraje (ΔE) de la difenilamina = 0,73 a 0,79 V

- Ecuación de Nernst:
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

Calificación

No escriba en la tabla de calificación. La misma será rellena por el jurado cuando se califique la pregunta.

Preguntas	1	2	3	4	5	6	7	8	9	total
Puntaje	1	1	1	1	1	1	1	10	3	20
Calificación										

Penalización.

El reemplazo de sustancias químicas y/o material de vidrio, si se agotan o se rompen, está sujeto a penalización. La penalización será de 1 punto por cada reemplazo y se anotará en la siguiente tabla, firmada por el estudiante y el asistente de su mesa de trabajo.

No.	Reactivo/Material de vidrio	Firma del estudiante	Firma del asistente

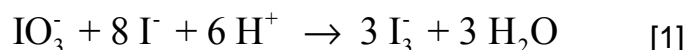
PROBLEMA PRÁCTICO N° 2

Determinación de los parámetros cinéticos de una reacción

Introducción

El conocimiento y control de una reacción química requiere la determinación de parámetros cinéticos tales como: constantes de velocidad, órdenes cinéticos y energías de activación que son el resultado de las distintas reacciones químicas elementales que conforman el mecanismo de la reacción. Este conocimiento es importante tanto para el dominio en profundidad de la reacción desde el punto de vista experimental y teórico, como desde el punto de vista ingenieril para llevar ese proceso a escala piloto o industrial en reactores diseñados a tal efecto.

La reacción que se estudia en esta práctica es:



Esta reacción tiene un mecanismo complejo de varios pasos en el cual el paso lento determina el orden de reacción y la velocidad de la reacción total, la cual se expresa por:

$$- \frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k [\text{IO}_3^-]^m [\text{I}^-]^n [\text{H}^+]^p \quad [2]$$

Donde m, n y p son los órdenes de reacción respecto a cada reaccionante, los cuales se van a determinar por el método de las velocidades iniciales de Van't Hoff. Las velocidades iniciales se determinan a través de una reacción indirecta, que es mucho más rápida que la estudiada, la cual es la siguiente:



Cuando el ácido arsenioso se consume completamente los iones triyoduro quedan libres y, si en la disolución está presente el almidón, se puede detectar este momento en la reacción [1] por formación de un complejo fuertemente coloreado entre el almidón y el diyodo contenido en el triyoduro.

Las velocidades iniciales se pueden calcular según:

$$v_o = \Delta[\text{IO}_3^-] / t \quad [4]$$

Donde t es el tiempo transcurrido hasta que aparece el color azul del complejo.

La variación de concentración del yodato se puede determinar a partir de la concentración inicial del H_3AsO_3 consumido en la reacción [3].

Trabajo Experimental

- 1- Llene las buretas con disoluciones tampón (buffer) A y B, y disolución 0,2 mol/L de yoduro de potasio.
- 2- Utilice la siguiente tabla para preparar cada experiencia, donde se indican los volúmenes de disoluciones necesarios,

Soluciones	Experiencias			
	I	II	III	IV
H_3AsO_3	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL
KIO_3	5 mL	10 mL	5 mL	5 mL
Buffer A	65 mL	60 mL	40 mL	-
Buffer B	-	-	-	65 mL
KI	25 mL	25 mL	50 mL	25 mL

- 3- Vierta en un Erlenmeyer los volúmenes de las disoluciones de H_3AsO_3 , KIO_3 (utilizando pipetas) y el buffer, indicados para la experiencia I en la tabla anterior, y agite para favorecer la mezcla de sus componentes.
- 4- Vierta el volumen de la disolución de KI, indicado para la experiencia I en un vaso de precipitados.
- 5- Añada la disolución conservada en el vaso de precipitados (paso 4) a la disolución conservada en el Erlenmeyer (paso 3), ponga en marcha el cronómetro y agite.
- 6- Detenga el cronómetro al aparecer los primeros indicios de coloración azul y anote la lectura de tiempo.
- 7- Repita los pasos 3 al 6 para las experiencias II, III y IV.

HOJAS DE RESPUESTAS

Determinación de los parámetros cinéticos de una reacción.

2.1. Anote la lectura del tiempo tomada para cada experiencia

Experiencias	t /s
I	
II	
III	
IV	

2.2. Cuando se consume todo el ácido arsenioso, se ha transformado una cantidad de yodato que mantiene la siguiente relación molar con la cantidad del ácido arsenioso consumido:

un tercio

la mitad

igual

el triple

2.3. Escriba las concentraciones iniciales de IO_3^- , I^- en la mezcla reaccionante y la velocidad inicial (v_0) respecto al yodato para cada experiencia y llene el siguiente cuadro.

Exp	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	$[\text{IO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{I}^-]$ (mol/L)	v_0 (mol/L·s)
I	$1,30 \cdot 10^{-5}$			
II	$1,29 \cdot 10^{-5}$			
III	$1,17 \cdot 10^{-5}$			
IV	$2,58 \cdot 10^{-5}$			

2.4. Determine los órdenes de reacción con respecto al H^+ , IO_3^- y I^- mediante la aplicación del método de las velocidades iniciales (hasta la centésima) y aproximación a entero entre paréntesis.

Orden de reacción del IO_3^- = ____ (____)

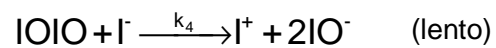
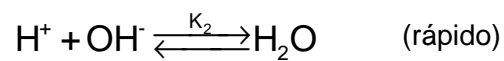
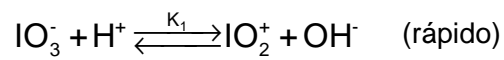
Orden de reacción del I^- = ____ (____)

Orden de reacción del H^+ = ____ (____)

2.5. Escriba el valor promedio de la constante de velocidad específica (utilizando los órdenes enteros).

2.6. Plantee la ecuación de velocidad para la reacción estudiada.

2.7. Responda, utilizando los conceptos de constante de equilibrio y de velocidad de reacción, si el mecanismo siguiente es consistente con la expresión de velocidad hallada anteriormente.



Seguido de otras reacciones rápidas que satisfacen la ecuación general.

Sí

No

Calificación

No escriba en la tabla de calificación. La misma será rellena por el jurado cuando se califique la pregunta.

Preguntas	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	total
Puntaje	2	1	6	6	2	1	2	20
Calificación								

Penalización.

El reemplazo de sustancias químicas y/o material de vidrio, si se agotan o se rompen, está sujeto a penalización. La penalización será de 1 punto por cada reemplazo y se anotará en la siguiente tabla, firmada por el estudiante y el asistente de su mesa de trabajo.

No.	Reactivo/Material de vidrio	Firma del estudiante	Firma del asistente