



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Instrucciones (Experimento 1)

- Este examen consta de 10 páginas para el enunciado y las hojas de respuestas del Experimento 1.
- Tienes 15 minutos para leer el cuadernillo antes de comenzar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 15 minutos** para completar el **Experimento 1**.
- Comienza sólo cuando se dé la orden de **START (Comienzo)**. Debes terminar tu trabajo inmediatamente cuando se dé la orden de **STOP (Fin)**. Una demora de más de 5 minutos conducirá a la anulación de tu examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de STOP, permanece en tu espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará tu espacio de laboratorio. Los siguientes items deben **dejarse en tu mesa de trabajo**:

El cuadernillo de problemas / respuestas (este cuadernillo)

- Debes seguir las **reglas de seguridad** dadas en las regulaciones de la IChO. Mientras estés en el laboratorio, debes usar **gafas de seguridad** o tus propias gafas, si éstas han sido aprobadas. Puedes utilizar **guantes** para manipular los reactivos químicos.
- Recibirás solo **UNA ADVERTENCIA** por parte del supervisor de laboratorio si violas las reglas de seguridad. En la segunda vez, serás retirado del laboratorio y recibirás un puntaje de cero en todo el examen práctico.
- No dudes en llamar a tu asistente si tienes alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesitas salir de la habitación.
- Solo puedes trabajar en el espacio que ha sido designado para ti.
- Usa solamente la lapicera que se te ha proporcionado, no un lápiz, para escribir las respuestas.
- Usa la calculadora que se te ha proporcionado.
- Todos los resultados deben ser escritos en los espacios apropiados en las hojas de respuesta. Cualquier cosa que haya sido escrita en otra parte no será calificada. Usa la parte posterior de las hojas si necesitas papel de borrador.
- Usa el recipiente etiquetado como “**Used Vials**” para descartar los viales cerrados con la soluciones de reacción.
- Usa el recipiente etiquetado como “**Liquid Waste**” para descartar las soluciones.
- Usa el recipiente etiquetado como “**Broken Glass Disposal**” para descartar los fragmentos de la ampolla.
- Los reactivos y el material de laboratorio serán **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de tu examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para vos solo si lo requieres para aclarar algo.

Reactivos y Equipo (Experimento 1)

Reactivos (en la lista se ha puesto en **negrita** el nombre que aparece en la etiqueta de cada envase)

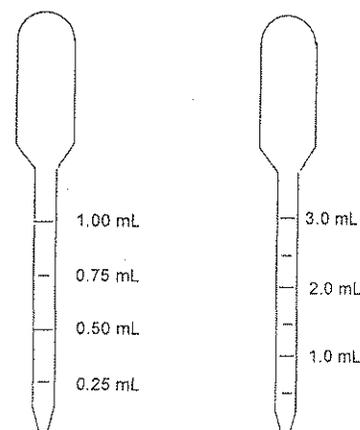
	Riesgo ⁺	Seguridad ⁺
~2 M HCl ,* solución acuosa, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI₃ ,* solución acuosa, 10 mL en una botella, etiquetada como "I ₂ ".		
Acetona, (CH₃) ₂ CO, M _r = 58,08 g mol ⁻¹ , densidad = 0,791 g mL ⁻¹ , 10,0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M _r = 64,12 g mol ⁻¹ , densidad = 0,872 g mL ⁻¹ , 3,0 mL en una ampolla de vidrio	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Mira la página 3 para la descripción del Riesgo y de la Seguridad.

* La molaridad exacta está indicada en la etiqueta, con la concentración dada antes del nombre de la sustancia.

Equipo - Kit #1

- Una botella de vidrio llena con agua destilada.
- Quince viales de 20 mL con tapa a rosca recubierta de teflón.
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 1mL graduadas en intervalos de 0,25 mL (ver el dibujo de la derecha).
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 3 mL graduadas en intervalos de 0,50 mL (ver dibujo de la derecha).
- Un cronómetro digital.



Riesgo y Seguridad (Experimento 1)

R11 Altamente inflamable

R34 Causa quemaduras

R36 Irrita los ojos

R37 Irrita el sistema respiratorio

R66 La exposición repetida puede causar sequedad y cuarteo de la piel

R67 Los vapores pueden causar mareos

S9 Mantener el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Mantener alejado de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lava inmediatamente con abundante agua y busca ayuda médica.

S45 En caso de accidente o si no te sientes bien, busca ayuda médica inmediatamente.

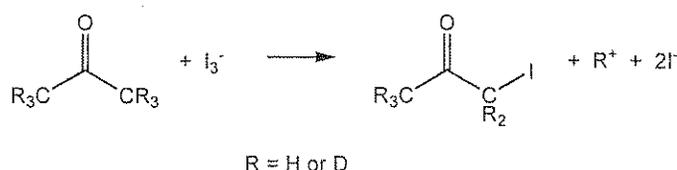
Experimento 1**18% del total**

a	b	c	d	e	f	g	Exp 1	18%
10	2	10	12	16	12	8	70	

Cinética, Efecto Isotópico y Mecanismo de la Iodación de la Acetona

Los descubrimientos acerca de los mecanismos de reacciones químicas implican avances en catálisis y síntesis. Una de las herramientas más poderosas para validar mecanismos de reacción es realizar estudios cinéticos, debido a que la forma en que la velocidad varía con las condiciones de reacción, se relaciona directamente con el mecanismo de la reacción. Una segunda herramienta poderosa corresponde al estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. A pesar que los isótopos confieren reactividad similar, existen pequeñas diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

En este experimento, emplearás tanto la cinética como el efecto isotópico para proveer información de la iodación de la acetona en solución acuosa ácida:



La reacción procede con la siguiente ley de velocidad:

$$\text{velocidad} = k[\text{acetona}]^m[\text{I}_3^-]^n[\text{H}^+]^p$$

donde tanto la constante de velocidad (k) como los ordenes de reacción (m , n y p , que son números enteros), serán determinados por ti. También, compararás la reactividad de la acetona con la de la d_6 -acetona, en la cual los 6 átomos de hidrógeno (^1H) han sido sustituidos por deuterio (^2H , D), para determinar el efecto isotópico ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) de la reacción. A partir de estos datos, podrás inferir acerca del mecanismo de esta reacción.

Por favor, lee la descripción completa de este experimento y planea tu trabajo antes de comenzar.

Procedimiento

La velocidad de reacción depende de la temperatura. Registra la temperatura del cuarto en el que estás trabajando (consulta la temperatura al asistente de laboratorio):

°C

Instrucciones para el uso del cronómetro:

- (1) Presiona la tecla [MODE] hasta que aparezca el ícono COUNT UP en la pantalla.
- (2) Para comenzar a tomar el tiempo, presiona la tecla [START/STOP].
- (3) Para detener la medición del tiempo, presiona nuevamente la tecla [START/STOP].
- (4) Para comenzar nuevamente, presiona la tecla [CLEAR].

Procedimiento General

Mide los volúmenes que has elegido de las soluciones de ácido clorhídico, agua destilada, y triyoduro de potasio (esta última rotulada como "I₂") y colócalos en el recipiente (vial) donde realizarás la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos en las mezclas de reacción deberán estar comprendidos en los rangos dados a continuación (no necesitas explorar dichos rangos completamente, pero los valores de concentración que emplees no deben caer significativamente fuera de los mismos):

[H⁺]: Entre 0,2 y 1,0 M

[I₃⁻]: Entre 0,0005 y 0,002 M

[acetona]: Entre 0,5 y 1,5 M

Para iniciar la reacción, agrega el volumen de acetona elegido a la solución que contiene los otros reactivos, tapa rápidamente el vial, inicia la medición del tiempo empleando el cronómetro, agita vigorosamente el vial por un tiempo, y luego colócalo sobre un fondo blanco. Registra los volúmenes de los reactivos que utilizaste, en la tabla provista en "a.". Durante el transcurso de la reacción, no debes tocar ni sostener el vial por debajo del nivel del líquido contenido en el mismo. El progreso de la reacción puede ser monitoreado visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Registra el tiempo requerido para la desaparición del color. Cuando se completa la reacción, coloca a un lado el vial, y mantén el mismo cerrado para evitar exponerte a los vapores de iodoacetona.

Nombre:

Código: ARG

Repite el experimento las veces que desees, empleando diferentes concentraciones de reactivos. Registra las concentraciones de los reactivos que utilices en las tablas en “c.” que aparecen más adelante. *Sugerencia: cambia sólo una de las concentraciones cada vez.*

Una vez que hayas estudiado la velocidad de reacción empleando acetona, deberás examinar la velocidad de reacción para la d_6 -acetona. Ten en cuenta que cuentas con un amplio suministro de acetona, pero tan solo con 3,0 mL de d_6 -acetona, debido al alto costo de este reactivo marcado isotópicamente. De este modo, si requieres un volumen adicional de d_6 -acetona, serás penalizado con un punto. **Cuando necesites utilizar este reactivo, levanta tu mano y el supervisor del laboratorio abrirá la ampolla para ti.** Las reacciones de compuestos sustituidos con deuterio (^2H , D), son generalmente más lentas que para los compuestos sustituidos con hidrógeno (^1H). Por lo tanto, es aconsejable emplear condiciones de reacción que den lugar a reacciones rápidas cuando trabajes con $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Cuando termines de trabajar:

- Vacía la botella de agua y coloca la misma junto a todo el material que no hayas utilizado, en la caja rotulada “Kit#1”;
- Coloca las pipetas que has usado y los viales cerrados en los recipientes asignados para esto debajo de las campanas;
- Utiliza el recipiente rotulado “**Broken Glass Disposal**” para descartar todas las partes de la ampolla vacía.

Puedes limpiar tu área de trabajo luego de que la señal de STOP haya sido dada.

Nombre:

Código: ARC

a. Registra tus resultados para acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, en esta tabla. *No es necesario que realices 8 experiencias.*

Exp #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H_2O , mL	Volumen de la solución de I_3^- , mL	Volumen de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, mL	Tiempo de desaparición del I_3^- , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

(b) Registra tus resultados para d_6 -acetona, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, en esta tabla. *No es necesario que realices 4 experiencias.*

Exp #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H_2O , mL	Volumen de la solución de I_3^- , mL	Volumen de $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, mL	Tiempo de desaparición del I_3^- , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Nombre:

Código: ARG

c. Usa las siguientes tablas para registrar las concentraciones iniciales y las velocidades promedio calculadas para las reacciones que estudiaste. Considera que el volumen total de cada mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de las soluciones que la conforman. **Para tus cálculos de k (partes e. y f.), NO necesitas emplear todas las experiencias que realizaste, pero debes indicar cuáles de ellas vas a usar para realizar el cálculo, marcando con una cruz (X) en la columna de SI o NO que se encuentra a la derecha.**

(CH₃)₂CO:

Exp #	[H ⁺] inicial, M	[I ₃ ⁻] inicial, M	[(CH ₃) ₂ CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I ₃ ⁻ , M s ⁻¹	Usas esta exp. para calcular k_H ?	
					Si	No
1					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
7					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

(CD₃)₂CO:

Exp #	[H ⁺] inicial, M	[I ₃ ⁻] inicial, M	[(CH ₃) ₂ CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I ₃ ⁻ , M s ⁻¹	Usas esta exp. para calcular k_D ?	
					Si	No
1d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4d					<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Nombre:

Código: ARG

d. Calcula los órdenes de reacción (enteros) para la acetona, el triyoduro y el protón.

$$\text{velocidad} = -\frac{d[\text{I}_3^-]}{dt} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^m [\text{I}_3^-]^n [\text{H}^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Calcula la constante de velocidad k_H para la reacción de la acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, indicando sus unidades.

$k_H =$

f. Calcula la constante de velocidad k_D para la reacción de la d_6 -acetona, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, y calcula además el valor del cociente k_H/k_D (el efecto isotópico de la reacción).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Nombre:

Código: ARG

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico puedes obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de la reacción. Más abajo se muestra un mecanismo razonable para la reacción de iodación de la acetona. Uno de los pasos elementales de dicho mecanismo corresponde al paso determinante de la velocidad (P.D.V.), siendo las demás etapas equilibrios rápidos.

Coloca un tilde (✓) en el casillero de la primera columna de la tabla, a continuación de cada paso del mecanismo, si tu *ley de velocidad medida experimentalmente* (parte d.) es **consistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad, y una **X** si tu *ley de velocidad medida experimentalmente* es **inconsistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad. Coloca un tilde (✓) en el casillero de la segunda columna de la tabla, a continuación de cada paso del mecanismo, si tu *efecto isotópico medido experimentalmente* (parte f) es **consistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad y una **X** si tu *efecto isotópico medido experimentalmente* es **inconsistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad.

	¿P.D.V es consistente con la ley de velocidad?	¿P.D.V es consistente con el efecto isotópico?
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Instrucciones (Experimento 2)

- Este examen consta de **13** páginas para el enunciado y las hojas de respuestas del Experimento 2.
- Dispones de 15 minutos para leer el cuadernillo antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 45 minutos** para realizar el **Experimento 2**. Cuando planifiques tu trabajo, por favor ten en cuenta que una de las etapas requiere 30 minutos.
- Comienza sólo cuando se dé la orden de **START (Comienzo)**. Debes terminar tu trabajo inmediatamente cuando se dé la orden de **STOP (Fin)**. Una demora de más de 5 minutos conducirá a la anulación de tu examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de STOP, permanece en tu espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará tu espacio de laboratorio. Los siguientes items deben **dejarse en tu mesa de trabajo**:

El cuadernillo de problemas / hojas de respuestas (este cuadernillo)

Una placa CCD en una bolsa de plástico con tu código de estudiante

El vial rotulado “Product”

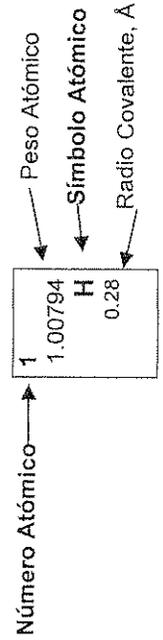
- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las regulaciones de la IChO. Mientras estés en el laboratorio debes llevar puestas las **gafas de seguridad** o tus propias gafas si te dan permiso. Utiliza siempre la **propipeta** para llenar las pipetas. Puedes usar **guantes** cuando manejes productos químicos.
- Recibirás un **SOLO AVISO** del supervisor del laboratorio si no cumples las normas de seguridad. Con el segundo aviso te expulsarán del laboratorio y tendrás un cero en todo el examen práctico.
- Pregunta al asistente de laboratorio si tienes alguna duda acerca de las cuestiones de seguridad o si necesitas abandonar el laboratorio.
- Trabaja únicamente en el espacio que te han asignado.
- Usa únicamente la lapicera que te han dado. No utilices el lápiz para escribir las respuestas.
- Utiliza la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta.
- Utiliza la parte de atrás de las hojas como papel borrador.
- Utiliza el recipiente rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para descartar los viales usados.
- Usa el **recipiente** rotulado como “**Liquid Waste**” para descartar todos los residuos líquidos.
- Todos los productos químicos y material de laboratorio te serán **rellenados o reemplazados** sin penalización por una sola vez. Por cada nuevo incidente **perderás un punto** de los 40 que tiene el examen práctico.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir una versión oficial en inglés.

bre:

Código: ARG

18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1.00794 H 0.28	4 6.941 Li	9 39.0983 K	12 22.9898 Na	20 39.0983 Ca	24 51.9961 Cr	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
1 22.9898 Na	4 9.01218 Be	9 39.0983 K	12 24.3050 Mg	20 40.078 Ca	24 50.9415 V	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
17 35.4678 Rb	4 6.941 Li	9 39.0983 K	12 22.9898 Na	20 40.078 Ca	24 50.9415 V	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
5 132.905 Cs	4 9.01218 Be	9 39.0983 K	12 24.3050 Mg	20 40.078 Ca	24 50.9415 V	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr
7 223.02 Fr	4 9.01218 Be	9 39.0983 K	12 24.3050 Mg	20 40.078 Ca	24 50.9415 V	25 54.9381 Mn	26 55.845 Fe	27 58.9332 Co	28 58.6934 Ni	29 63.546 Cu	30 65.39 Zn	31 69.723 Ga	32 72.61 Ge	33 74.9216 As	34 78.96 Se	35 79.904 Br	36 83.80 Kr



57 138.906 La	58 140.115 Ce	59 140.908 Pr	60 144.24 Nd	61 150.36 Pm	62 151.965 Sm	63 157.25 Eu	64 158.925 Gd	65 162.50 Tb	66 166.930 Dy	67 167.26 Ho	68 168.934 Er	69 173.04 Tm	70 173.04 Yb	71 174.04 Lu
89 (227.03) Ac	90 232.038 Th	91 231.036 Pa	92 238.029 U	93 (237.05) Np	94 (244.06) Pu	95 (243.06) Am	96 (247.07) Cm	97 (247.07) Bk	98 (251.08) Cf	99 (252.08) Es	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr

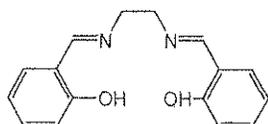
Reactivos químicos y Materiales (Experimento 2)

Reactivos químicos y materiales (los rótulos de cada reactivo o material están escritos en negrita)

	Riesgo ⁺	Seguridad ⁺
(salen)H₂ , ^a ~1,0 g ^b en un vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH₃)₂ 4H₂O , ~1,9 g ^b en un vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Solución de cloruro de litio , LiCl, solución 1M en etanol, 12 mL en una botella	R11 R36/38	S9 S16 S26
Etanol , 70 mL en una botella	R11	S7 S16
Acetona, (CH₃)₂CO , 100 mL en una botella	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl_x , ^c ~32 mL de una solución de concentración ~ 3,5 mg/mL ^b , en una botella		
KI ₃ , solución acuosa de concentración ~0,010 M, ^b 50 mL en una botella, etiquetada como "I ₂ ".		
Ascorbic Acid , solución acuosa de concentración ~0.030 M, ^b 20 mL en una botella		
1% Starch , solución acuosa 1 % de almidón, 2 mL en una botella		
TLC plate – una placa CCD de 5 cm × 10 cm de sílica gel en una bolsa plástica con cierre hermético		

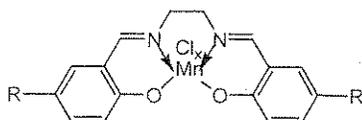
⁺ Ver la página 14 para las descripciones de Riesgo y de Seguridad

^a (salen)H₂:



^b El valor exacto está indicado en la etiqueta.

^c (salen*)MnCl_x (ambos grupos R son iguales y pueden ser -H, ó -COOH ó -SO₃H):



Nombre:

Código: ARG

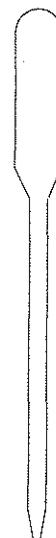
Equipamiento

De uso común: Balanza

- Dos **soportes con prensas** ubicados dentro de la campana, rotulados con tu código.
- Un **agitador magnético con calentamiento**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

Kit #2:

- Dos **Erlenmeyer de 250 mL**
- Una **probeta** de 50 mL
- Un **buzo magnético** de 20 mm
- Un **embudo Hirsch**
- **Papeles de filtro** circulares para el embudo Hirsch y para la cuba cromatográfica CCD
- Un **kitasato** de 125 mL para filtrar al vacío
- Un **adaptador de goma** para el kitasato
- Un **baño plástico** para hielo de 0,5 L
- Una **varilla** de vidrio
- Dos pipetas de transferencia plásticas de 1 mL (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** plástica
- Un **vial con tapa** de 4 mL rotulado como "Product" para el producto de la reacción



Kit #3:

- Tres **viales pequeños con tapa a rosca** (para las soluciones de cromatografía CCD)
- Diez **tubos capilares** (100 mm) para sembrar sobre las placas de CCD
- Un **vidrio de reloj** (para cubrir la cuba cromatográfica CCD)
- Un vaso de precipitados de 250 mL que te servirá como cuba de CCD

Kit #4:

- Una **bureta de 25 mL** instalada y lista para usar.
- Un **embudo plástico** pequeño
- **Cuatro erlenmeyers** de 125 mL
- Una **propipeta**
- Una **pipeta aforada** de 10 mL
- Una **pipeta aforada** de 5 mL

Nombre:

Código: ARG

Riesgo y Seguridad (Experimento 2)

R11 Altamente inflamable

R36/37/38 Irrita ojos, sistema respiratorio y la piel

R62 Posible riesgo de esterilidad

R63 Posible riesgo de daño en el feto

R66 Exposición prolongada puede causar resequedad o agrietamiento de la piel

R67 Los vapores pueden causar somnolencia y mareo

S7 Mantener el recipiente herméticamente cerrado

S9 Mantener el recipiente en un lugar ventilado

S16 Mantener lejos de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lava inmediatamente con abundante agua y busca asistencia médica.

S28A Al contacto con la piel, lava inmediatamente con agua.

S37 Usar guantes de protección adecuados.

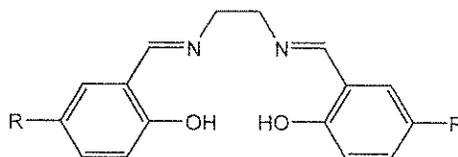
S37/39 Usar guantes de protección y protección en cara/ojos.

S45 En caso de accidente o si te sientes mal, busca asistencia médica de inmediato

Experimento 2**22% del Total****Síntesis de un Complejo de Manganeso con Salen y Determinación de la Fórmula del Producto**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Experimento 2	22%
10	15	4	4	2	35	

Los complejos de los metales de transición de los elementos del grupo $3d$ derivados del ligando bis(salicilideno)etilendiamina (salen) han demostrado ser catalizadores eficientes para varias reacciones redox en síntesis orgánica.



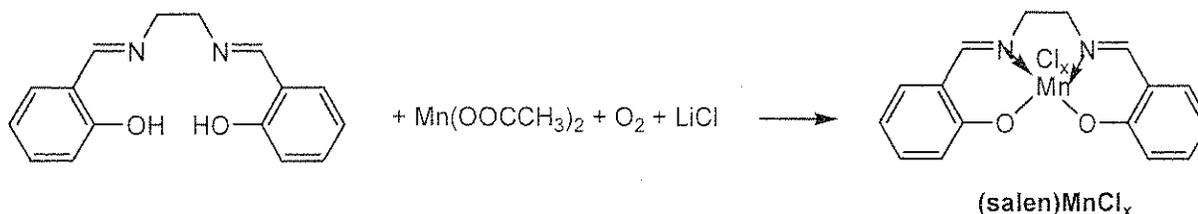
(salen) H_2 , R = H

(salen*), R = H, COOH, ó SO_3H

La habilidad del ligando salen para estabilizar altos estados de oxidación en elementos del bloque $3d$ es importante en esta química. En particular, es posible sintetizar complejos de manganeso y salen, donde el manganeso puede encontrarse con estados de oxidación desde +2 hasta +5, empleando diferentes condiciones de reacción. A lo largo de este experimento debes preparar un complejo de manganeso y salen, haciendo reaccionar (salen) H_2 con acetato de Mn(II) en etanol, aire, y cloruro de litio. Bajo estas condiciones, es posible obtener un complejo con la siguiente fórmula: (salen)MnCl $_x$, donde $x = 0, 1, 2,$ ó 3 .

Deberás: i) determinar la masa del producto, ii) caracterizar su pureza utilizando cromatografía de capa delgada (CCD), y iii) determinar el estado de oxidación del metal en el complejo utilizando una titulación redox yodométrica. Para la titulación redox, se te proveerá una solución de un análogo de tu compuesto, (salen*)MnCl $_x$, donde el manganeso tiene el mismo estado de oxidación que en tu producto y el sustituyente R en el anillo bencénico puede ser -H, -COOH, o - SO_3H .

Por favor lee toda la descripción de este experimento y planifica tu trabajo antes de empezar. Algunas de las operaciones deben ser realizadas en paralelo para poder completar tu trabajo a tiempo.

Procedimiento:**A. Síntesis de (salen)MnCl_x**

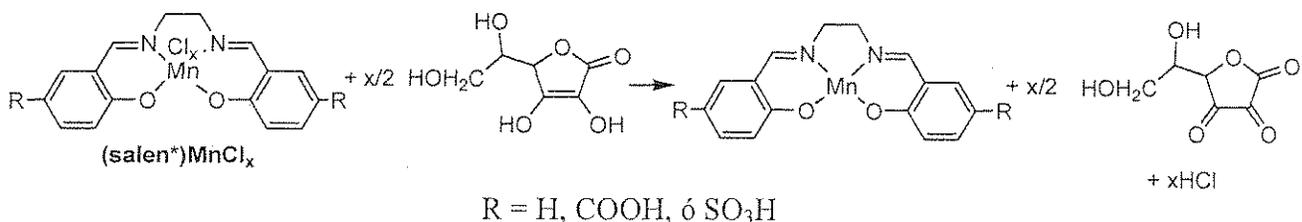
- 1) Coloca y separa 2-3 cristales de (salen)H₂ en un vial pequeño para su posterior uso en la experiencia de CCD.
- 2) Transfiere el remanente de la muestra de (salen)H₂ que se te proporcionó (la muestra ha sido pre-pesada, ~1,0 g) a un Erlenmeyer de 250 mL, en el cual previamente has colocado un buzo magnético. Posteriormente, agrega 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloca el erlenmeyer sobre el agitador magnético con calentamiento. Calienta su contenido bajo agitación constante hasta que el sólido se disuelva (usualmente, la disolución se completa cuando el etanol está a punto de ebullición). Luego, disminuye la temperatura para mantener la mezcla cerca pero por debajo del punto de ebullición. No dejes que la mezcla ebullo, de tal forma que el cuello del erlenmeyer se mantenga frío. Si el erlenmeyer está muy caliente para ser agarrado con la mano, utiliza papel para sostenerlo.
- 4) Remueve el erlenmeyer del agitador/calentador y añade a su contenido la muestra pre-pesada (~1,9 g) de Mn(OAc)₂·4H₂O. La mezcla cambiará su color a marrón oscuro. Coloca el erlenmeyer sobre el agitador/calentador inmediatamente y continúa calentando y agitando por 15 minutos. No permitas que la mezcla entre en ebullición, de tal forma que el cuello del erlenmeyer se mantenga frío.
- 5) Remueve el erlenmeyer del agitador/calentador y agrega a su contenido los 12 mL de la solución proporcionada de LiCl 1 M en etanol (un exceso). Coloca nuevamente el erlenmeyer sobre el agitador/calentador y continúa calentando y agitando por 10 minutos. No permitas que la mezcla entre en ebullición, de tal forma que el cuello del erlenmeyer se mantenga frío.
- 6) Al transcurrir el tiempo indicado, remueve el erlenmeyer del agitador/calentador, y colócalo en un baño de hielo por 30 minutos, para que se produzca la cristalización del producto. Cada 5 minutos, raspa suavemente las paredes del erlenmeyer por adentro y bajo el nivel del líquido con la varilla de vidrio, para acelerar la cristalización de (salen)MnCl_x. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al enfriar la solución o luego de un período de sólo unos 10-15 minutos.
- 7) Utiliza la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está rotulada como "Vacuum") y filtra bajo vacío el sólido cristalino formado utilizando el embudo Hirsch y el kitasato de filtración proporcionado. Usa una pipeta de transferencia para lavar el sólido formado con unas pocas gotas de acetona, y deja el sistema conectado a la línea de vacío por 10-15 min para secar al aire.

Nombre:

Código: ARC

- 8) Transfiere el producto sólido a un vial pre-pesado rotulado como "Product", luego determina y registra su masa, m_p , en el recuadro proporcionado a continuación. Registra también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: $(\text{salen})\text{H}_2$, m_S , y $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, m_{Mn} .
- 9) Coloca el vial con el producto dentro de una bolsa plástica con cierre hermético.

Masa del vial vacío:	_____	g
Masa del vial con el producto seco:	_____	g
Masa del producto, m_p :	_____	g
Masa de $(\text{salen})\text{H}_2$ especificada en la etiqueta del vial, m_S :	_____	g
Masa del $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ especificada en la etiqueta del vial, m_{Mn} :	_____	g

B. Análisis volumétrico de una muestra provista de (salen*)MnCl_x**Uso de la propipeta**

- 1) Colocar la propipeta en la pipeta
- 2) Apretar firmemente la propipeta
- 3) Para tomar la solución con la propipeta, apretar el botón con la flecha hacia arriba
- 4) Para verter la solución de la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia abajo

Nota: Las pipetas y la bureta están listas para usar y no necesitan acondicionarse.

- 1) Verter 10,00 mL de la solución de (salen*)MnCl_x provista, en un Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta aforada.
- 2) Agregar 5,00 mL de la solución de ácido ascórbico y mezclar bien. Dejar reaccionar en reposo durante 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O₂, no demores y titula la solución inmediatamente con la solución de KI₃, empleando como indicador 5 gotas de la solución de almidón al 1%. El punto final azul o verde-azulado, debe persistir por lo menos por 30 segundos.
- 4) Si el tiempo te lo permite, repite la titulación 1-2 veces para mejorar la precisión en tu determinación.

Colocar los resultados de tu(s) titulación(es) en la siguiente tabla:

#	Volumen inicial de la solución de KI ₃ en la bureta, mL	Volumen final de la solución de KI ₃ en la bureta, mL	Volumen consumido de la solución de KI ₃ , mL
1			
2			
3			

Nombre:

Código: ARG

i. Indica el volumen en mL (seleccionado o promedio) de la solución de KI_3 que usarás para los cálculos de la masa molar de (salen*) MnCl_x :

Volumen de la solución de KI_3 a usar en los cálculos: _____ mL

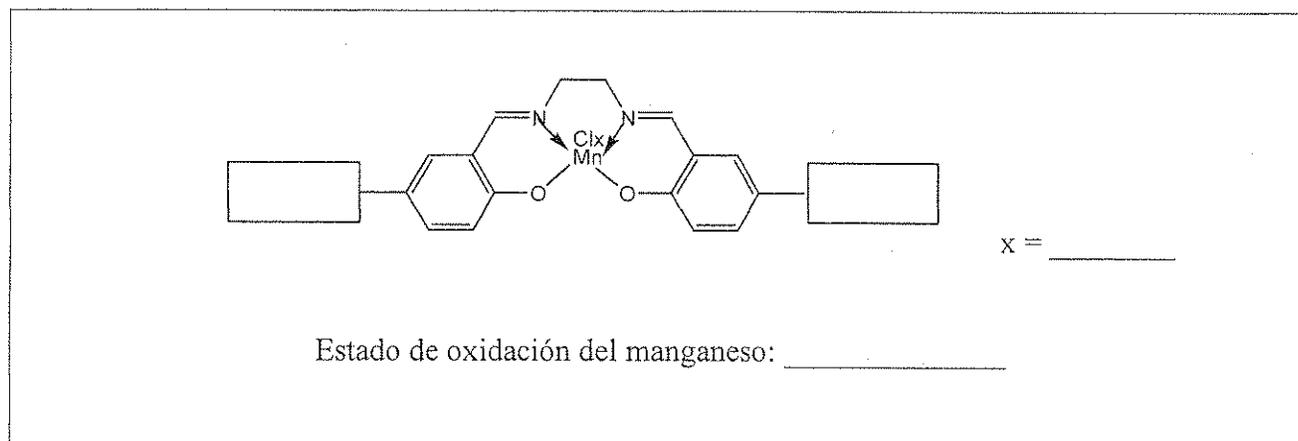
Concentración de (salen*) MnCl_x (de la etiqueta de la botella): _____ mg/mL

Concentración de ácido ascórbico (de la etiqueta de la botella): _____ M

Nombre:

Código: ARG

ii. A partir de los datos obtenidos en la titulación y utilizando la tabla que se muestra debajo, deduce el valor de x , el estado de oxidación del manganeso y la identidad del sustituyente en el ligando salen ($R = -H, -COOH, -SO_3H$). Mostrarlos en el siguiente esquema:



R	x	(Masa molar teórica)/x, g/mol
H	1	357
H	2	196
H	3	143
COOH	1	445
COOH	2	240
COOH	3	172
SO ₃ H	1	517
SO ₃ H	2	276
SO ₃ H	3	196

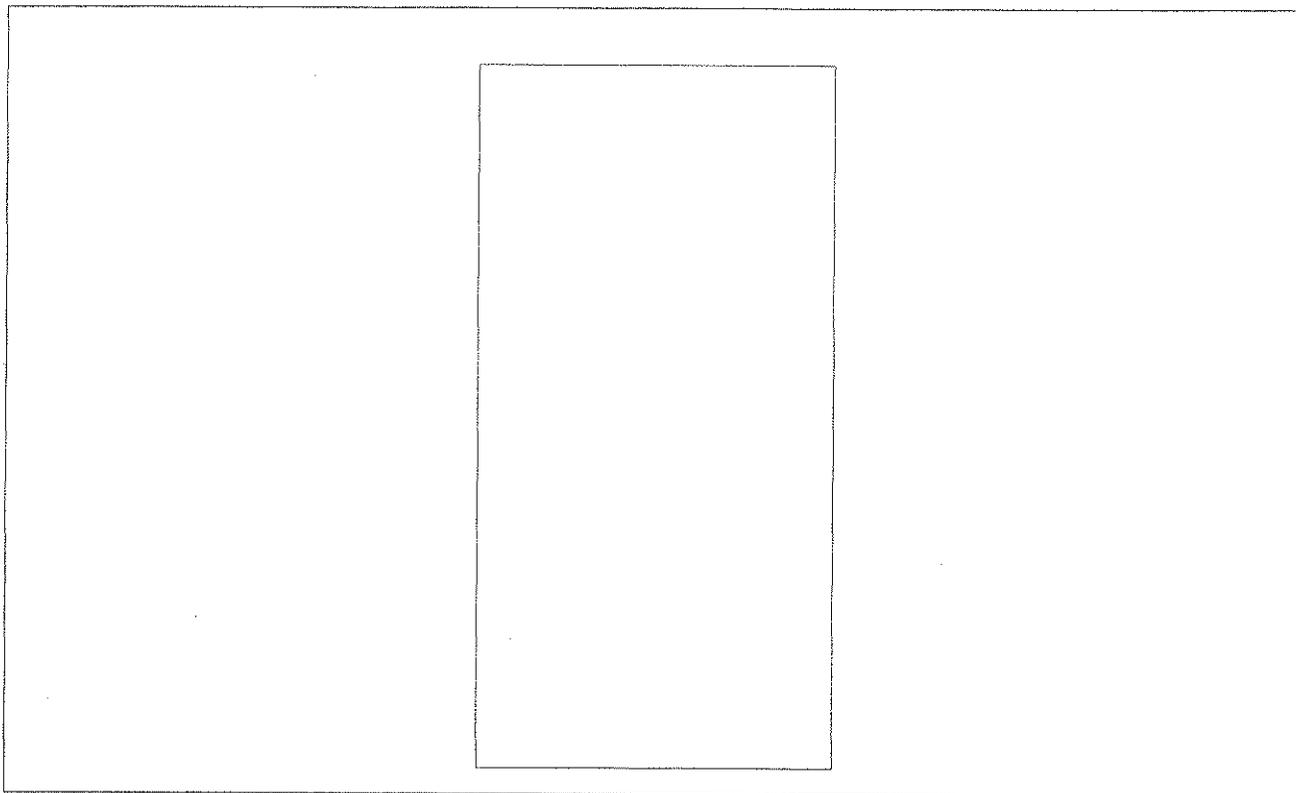
C. Caracterización de (salen)MnCl_x por CCD

- 1) Disuelve unos pocos cristales del complejo (salen)MnCl_x que sintetizaste en unas gotas de etanol absoluto, utilizando un vial pequeño y una pipeta de plástico para transferir el etanol.
- 2) Disuelve los cristales de (salen)H₂ que separaste al principio en unas gotas de etanol absoluto.
- 3) Si es necesario, corta la placa de CCD a la altura adecuada para la cuba de CCD (las tijeras pueden solicitarse al asistente del laboratorio).
- 4) Dobla o corta un papel de filtro circular grande y colócalo en la cuba de manera de ocupar toda la altura de la misma. Esto es necesario para saturar la cámara en vapores de etanol. Agrega etanol a la cuba para mojar el papel y para cubrir con hasta 3-4 mm de altura el fondo de la cuba. Tapar la cuba con el vidrio de reloj.
- 5) Marca el origen.
- 6) Utilizando los capilares suministrados, siembra la placa de CCD con ambas soluciones.
- 7) Corre la placa de CCD con la cuba tapada con el vidrio de reloj durante 10-15 minutos.
- 8) Marca el frente de solvente así como los puntos coloreados en la placa de CCD utilizando un lápiz.
- 9) Seca la placa de CCD al aire y colócala de vuelta en la bolsa plástica con cierre.
- 10) Calcula el R_f para (salen)H₂ y para (salen)MnCl_x.

Nombre:

Código: ARG

i. Dibuja la placa de CCD en el recuadro de respuestas



ii. Determina y registra los valores de R_f para $(\text{salen})\text{H}_2$ y para $(\text{salen})\text{MnCl}_x$.

R_f , $(\text{salen})\text{H}_2$:	_____
R_f , $(\text{salen})\text{MnCl}_x$:	_____

Cuando termines de trabajar:

- Coloca los descartes líquidos en el contenedor rotulado como “**Liquid Waste**”.
- Coloca los viales usados dentro del contenedor rotulado como “**Broken Glass Disposal**”.
- Coloca el material de vidrio nuevamente de manera apropiada en las cajas rotuladas como “Kit #2”, “Kit #3” y “Kit #4”.