



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

# Instrucciones (Práctica 1)

- Este examen tiene 10 páginas para la Práctica 1 y las hojas de respuesta.
- Tienes 15 minutos para leer todo antes de comenzar los experimentos.
- Tienes 2 horas y 15 minutos para hacer esta Práctica 1.
- Comienza sólo cuando se dé la orden de **(START)**. Debes terminar tu trabajo inmediatamente cuando se dé la orden de **(STOP)**. 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 lugar de laboratorio**. Un supervisor revisará tu lugar. **Debe permanecer en tu mesa de trabajo este examen con problemas y respuestas.**
- Debes seguir las **reglas de seguridad** dadas en las normas de la IChO. Mientras estés en el laboratorio, debes usar **lentes de seguridad** o tus propios lentes graduados, si éstos han sido aprobados. Puedes usar **guantes** para manipular los reactivos químicos.
- Sólo recibirás **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 al asistente si tiene alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesitas salir del laboratorio.
- Sólo puedes trabajar en el espacio que ha sido designado para ti.
- Para escribir tus respuestas, usa solamente la pluma que se te dió y no un lápiz. Usa la calculadora proporcionada.
- Todos los resultados deben ser escritos en los espacios indicados 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 desechar los frascos cerrados con la soluciones de reacción.
- Usa el recipiente etiquetado como **“Liquid Waste”** para desechar las soluciones de tus pruebas.
- Usa el recipiente etiquetado como **“Broken Glass Disposal”** para desechar los fragmentos de la ampolleta.
- Únicamente se te darán reactivos y/o material de laboratorio en una ocasión sin penalización. 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 sólo si lo requieres para aclarar algo.

## Reactivos y Equipo (Práctica 1)

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

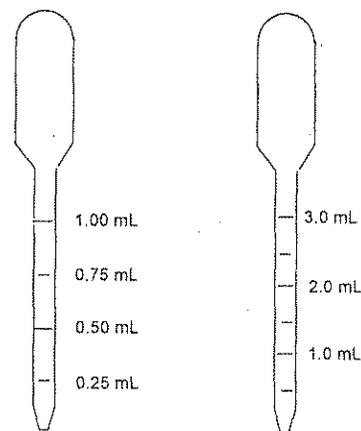
	Riesgo <sup>+</sup>	Seguridad <sup>+</sup>
~2 M HCl, * solución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , * solución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I <sub>2</sub> ".		
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d <sub>6</sub> , (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 64.12 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.872 g mL <sup>-1</sup> , 3.0 mL en una ampolla de vidrio	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

<sup>+</sup> Vea la página 3 para la descripción del Riesgo y 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 frascos de 20 mL con tapa rosca recubierta de teflón.
- Diez pipetas Beral de polietileno de 1 mL graduadas en intervalos de 0.25 mL (ver el dibujo de la derecha).
- Diez pipetas Beral de polietileno de 3 mL graduadas en intervalos de 0.50 mL (ver dibujo de la derecha).
- Un cronómetro digital. (instrucciones en procedimiento)



Nombre :

Código : MEX

## **Riesgo y Seguridad (Práctica 1)**

R11 Highly flammable

R34 Causes burns

R36 Irritating to eyes

R37 Irritating to respiratory system

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

S9 Mantenga el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Mantenga alejado de fuentes de ignición

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

S45 En caso de accidente o si no se siente bien, busque ayuda médica inmediatamente.

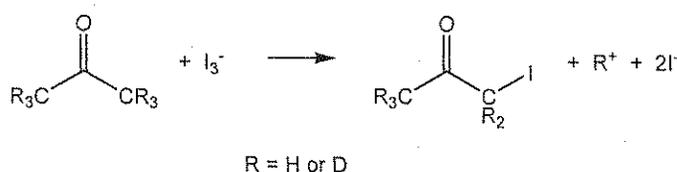
**Práctica 1****18% del total**

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 Yodación 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 probar los mecanismos de reacción es realizar estudios cinéticos, debido a que la forma en que la rapidez varía con las condiciones de reacción se relaciona directamente con el mecanismo de la reacción. Una segunda poderosa herramienta corresponde al estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. A pesar que los isótopos tienen reactividad similar, existen pequeñas diferencias en la rapidez de reacción en función de la masa nuclear.

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



La reacción procede con la siguiente ley de rapidez

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

en donde tanto la constante de velocidad ( $k$ ) como los órdenes de reacción enteros ( $m$ ,  $n$  y  $p$ ), 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 ( $^1\text{H}$ ) han sido sustituidos por deuterio ( $^2\text{H}$ , D), para determinar el efecto isotópico ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ ) de la reacción. A partir de estos datos, podrás inferir el mecanismo de esta reacción.

*Lee la descripción completa de este experimento y planea tu trabajo antes de comenzar.*

Nombre :

Código : MEX

## Procedimiento

La rapidez de reacción depende de la temperatura. Registra la temperatura de tu lugar de trabajo (pregunta 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 borrar, presiona la tecla [CLEAR].

### Procedimiento General

Mide los volúmenes que has elegido de las soluciones de ácido clorhídrico, agua destilada, y ión triyoduro (esta última rotulada como "I<sub>2</sub>") y colócalos en el recipiente donde realizarás la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos en las mezclas de reacción deberán estar en los intervalos dados a continuación (no necesitas explorar todo el intervalo de concentración, pero los valores que emplees deben estar dentro de los siguientes):

[H<sup>+</sup>]: Entre 0.2 y 1.0 M

[I<sub>3</sub><sup>-</sup>]: Entre 0.0005 y 0.002 M

[acetona]: Entre 0.5 y 1.5 M

La reacción iniciará cuando agregues el volumen de acetona que hayas elegido, a la solución que contenga los otros reactivos. Una vez agregada la acetona, tapa rápidamente el recipiente de reacción, inicia el cronómetro y agita vigorosamente el recipiente una vez; luego déjalo quieto sobre un fondo blanco. Indica los volúmenes de los reactivos que utilizaste en la línea que dice Prueba 1 en la tabla (a). Durante el transcurso de la reacción, no debes tocar ni sostener el recipiente por debajo del nivel del líquido que contiene. El avance de la reacción lo aprecias visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Registra el tiempo

Nombre :

Código : MEX

requerido para la desaparición del color. Cuando se completa la reacción, coloca a un lado el recipiente, y manténlo cerrado para evitar tu exposición a los vapores de iodoacetona.

Repite el experimento las veces que desees, empleando diferentes concentraciones de reactivos. *Sugerencia: cambia sólo una de las concentraciones cada vez.* Para cada prueba efectuada, registra los volúmenes en la tabla (a) , y calcula las concentraciones de los reactivos para anotarlos en la tabla (c) que aparece más adelante.

Una vez que hayas estudiado la rapidez de reacción empleando acetona, deberás examinar la rapidez de reacción para la  $d_6$ -acetona. Ten en cuenta que aunque tienes exceso de acetona, únicamente se te proporcionan 3.0 mL de  $d_6$ -acetona (debido al alto costo de este reactivo marcado isotópicamente). Por esto, si requirieras un volumen adicional de  $d_6$ -acetona, serás penalizado con un punto. **Cuando necesites usar este reactivo, levanta tu mano y el supervisor del laboratorio abrirá la ampolla para ti.** Las reacciones de compuestos sustituidos con deuterio ( $^2\text{H}$ , D), son generalmente más lentas que para los compuestos sustituidos con hidrógeno ( $^1\text{H}$ ). Por lo tanto, emplea las 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 colócala junto a todo el material que no hayas utilizado en la caja rotulada "Kit#1";
- Coloca las pipetas que has usado y los recipientes cerrados en los contenedores designados que están debajo de las campanas;
- Utiliza el contenedor rotulado "**Broken Glass Disposal**" para descartar todas las partes de la ampolla vacía.

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

Nombre :

Código : MEX

a. Registra tus resultados de acetona ( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>CO, en esta tabla. *No es necesario que hagas ocho pruebas*

Prueba #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H <sub>2</sub> O, mL	Volumen de la solución I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mL	Volumen de (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, mL	Tiempo de desaparición del I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , s
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					

b. Registra tus resultados de acetona-*d*<sub>6</sub>, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, en esta tabla. *No es necesario que hagas cuatro pruebas.*

Prueba #	Volumen de la solución de HCl, mL	Volumen de H <sub>2</sub> O, mL	Volumen de la solución I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mL	Volumen de (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, mL	Tiempo de desaparición del I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , s
1d					
2d					
3d					
4d					

Nombre :

Código : MEX

c. Usa las siguientes tablas para calcular las concentraciones y rapidezces promedio 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 forman. **Para tus cálculos de  $k$  (partes e y f), NO necesitas usar todas las pruebas pero debes indicar cuáles de ellas vas a usar para hacer el cálculo poniendo una marca en la columna de SI o NO.**

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ :

Prueba #	Inicial $[\text{H}^+]$ , M	Inicial $[\text{I}_3^-]$ , M	Inicial $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ , M	Rapidez promedio de desaparición of $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Usas esta prueba para calcular $k_{\text{H}}$ ?	
					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"/>

$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ :

Prueba #	Inicial $[\text{H}^+]$ , M	Inicial $[\text{I}_3^-]$ , M	Inicial $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ , M	Rapidez promedio de desaparición of $\text{I}_3^-$ , $\text{M s}^{-1}$	Usas esta prueba para calcular $k_{\text{H}}$ ?	
					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 : MEX

d. Calcula el orden de reacción en números enteros para la acetona, el triyoduro y el protón.

$$\text{rapidez} = -\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[(CH_3)_2CO]^m [I_3^-]^n [H^+]^p$$

$m =$

$n =$

$p =$

e. Calcula la constante de rapidez  $k_H$  para la reacción de la acetona,  $(CH_3)_2CO$ , e indica las unidades.

$k_H =$

f. Calcula la constante de rapidez  $k_D$  para la reacción de la acetona- $d_6$ ,  $(CD_3)_2CO$ , y calcula el valor del cociente  $k_H/k_D$  (el efecto isotópico de la reacción).

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Nombre :

Código : MEX

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico puedes obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de la reacción. En la tabla siguiente se muestra un mecanismo razonable para la reacción de yodación de la acetona. Alguna de las etapas de la reacción es la determinante de la rapidez (R.D.S.), siendo las demás etapas, equilibrios rápidos.

Coloca la marca ✓ en la casilla de la primera columna de la tabla de cada etapa del mecanismo, si tu *ley de rapidez medida experimentalmente* (parte d) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y con una X si no lo es. Coloca la marca ✓ en la casilla de la segunda columna de la tabla de cada etapa del mecanismo, si el *efecto isotópico medido experimentalmente* (parte f) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una X si no lo es.

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

**¡BUENA SUERTE!**

## Instrucciones (Práctica 2)

- Este experimento consta de **13** páginas (11 a 23) para el procedimiento y las hojas de respuestas.
- Tienes 15 minutos para leer estas hojas antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 45 minutos** para completar el **Experimento 2**. Cuando planees tu trabajo, ten en cuenta que una de las etapas requiere 30 minutos.
- Comienza únicamente cuando den la señal de **START**. Debes de parar tu trabajo inmediatamente después de que den la señal de **STOP**. Un retraso de 5 minutos implica que te anulen el examen práctico. Después de que te den la señal de **STOP**, **espera en tu lugar de trabajo**. Un supervisor revisará tu lugar de trabajo. Debes dejar en **tu lugar de trabajo**:

El procedimiento/hojas de respuestas (estas hojas)

Una placa TLC en la bolsa de plástico con tú código de estudiante

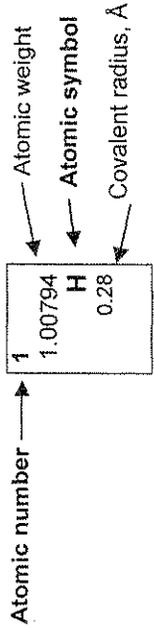
El frasco rotulado “Producto”

- Debes seguir las **normas de seguridad** de la IChO. Mientras estés en el laboratorio debes llevar puestas los **lentes de seguridad** o tus propios lentes autorizados. 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 cero en este experimento.
- No dudes en preguntar al asistente de laboratorio si tienes dudas relacionada con seguridad o si necesitas salir el laboratorio.
- Trabaja únicamente en el lugar que se te han asignado.
- Para escribir tus respuestas, usa solamente la pluma que se dio y no un lápiz.
- Usa la calculadora proporcionada.
- Todos los resultados deben ser escritos en los espacios indicados 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 “**Broken Glass Disposal**” para desechar los frascos usados.
- Usa el recipiente etiquetado como “**Liquid Waste**” para desechar las soluciones de tu experimento.
- Únicamente se te darán reactivos y/o material de laboratorio en una ocasión sin penalización. 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 sólo si lo requieres para aclarar algo.

mbre:

Código: MEX

1	1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
2	4	12	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
3	6.941 Li	9.01218 Be	40.078 Ca	40.078 Ca	44.9559 Sc	47.867 Ti	50.9415 V	51.9961 Cr	54.9381 Mn	55.845 Fe	58.9332 Co	58.6934 Ni	63.546 Cu	65.39 Zn	69.723 Ga	72.61 Ge	74.9216 As	78.96 Se	79.904 Br	83.80 Kr
11	22.9898 Na	24.3050 Mg	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
19	39.0983 K	87.62 Sr	88.9059 Y	88.9059 Y	91.224 Zr	92.9064 Nb	95.94 Mo	97.905 Tc	101.07 Ru	102.906 Rh	106.42 Pd	107.868 Ag	112.41 Cd	114.818 In	118.710 Sn	121.760 Sb	127.60 Te	126.904 I	131.29 Xe	132.905 Cs
37	85.4678 Rb	137.327 Ba	56	57-71 La-Lu	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87
55	132.905 Cs	(226.03) Ra	88	89-103 Ac-Lr	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	(294) Uuo
87	(223.02) Fr	2.25	(261.11) Rf	(261.11) Rf	(262.11) Db	(263.12) Sg	(262.12) Bh	(265) Hs	(266) Mt	(271) Ds	(272) Rg	(285) Cn	(284) Uut	(289) Fl	(288) Uup	(292) Lv	(294) Uus	(294) Uuo	(294) Uuo	(294) Uuo



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 La 1.87	140.115 Ce 1.83	140.908 Pr 1.82	144.24 Nd 1.81	144.91 Pm 1.83	150.36 Sm 1.80	151.965 Eu 2.04	157.25 Gd 1.79	158.925 Tb 1.76	162.50 Dy 1.75	164.930 Ho 1.74	167.26 Er 1.73	168.934 Tm 1.72	173.04 Yb 1.94	174.04 Lu 1.72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227.03) Ac 1.88	232.038 Th 1.80	231.036 Pa 1.56	238.029 U 1.38	(237.05) Np 1.55	(244.06) Pu 1.59	(243.06) Am 1.73	(247.07) Cm 1.74	(247.07) Bk 1.72	(251.08) Cf 1.99	(252.08) Es 2.03	(257.10) Fm 1.73	(258.10) Md 1.72	(259.1) No 1.94	(260.1) Lr

Nombre:

Código: MEX

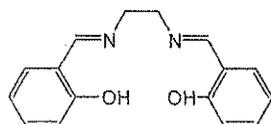
## Reactivos químicos (Práctica 2)

**Reactivos químicos y materiales (las etiquetas para cada caja están indicadas en negritas)**

	Etiqueta de riesgo <sup>+</sup>	Etiqueta de seguridad <sup>+</sup>
<b>(salen)H<sub>2</sub></b> , <sup>a</sup> ~1.0 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
<b>Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b> , ~1.9 g <sup>b</sup> en un vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
<b>Disolución de cloruro de litio</b> , LiCl, 1M solución en etanol, 12 mL en una botella	R11 R36/38	S9 S16 S26
<b>Etanol</b> , 70 mL en una botella	R11	S7 S16
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, 100 mL en una botella	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
<b>(salen*)MnCl<sub>x</sub></b> , <sup>c</sup> ~32 mL de ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> disolución en una botella		
<b>I<sub>3</sub><sup>-</sup></b> , ~0.010 M disolución en agua, <sup>b</sup> 50 mL en una botella, etiquetada "I <sub>2</sub> ".		
<b>Acido Ascórbico</b> , ~0.030 M disolución en agua, <sup>b</sup> 20 mL en una botella		
<b>1% Almidón</b> , disolución en agua, 2 mL en una botella		
<b>Placa para TLC</b> – una placa de 5 cm × 10 cm de silica gel en una bolsa plástica con cierre hermético		

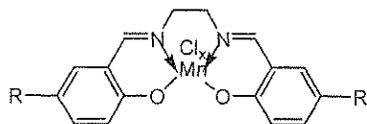
<sup>+</sup> Ver la página 14 para la definición de las etiquetas de riesgo y seguridad.

<sup>a</sup> (salen)H<sub>2</sub>:



<sup>b</sup> El valor exacto está indicado en la etiqueta.

<sup>c</sup> (salen\*)MnCl<sub>x</sub> (ambos grupos R son iguales y pueden ser H, o COOH o SO<sub>3</sub>H):



Nombre:

Código: MEX

### Equipo

**De uso común:** Balanza

- Dos **soportes con pinzas** rotulado con su código y ubicados dentro de la campana de extracción de gases
- Un **agitador-calentador**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

**Kit #2:**

- Dos **erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la recristalización)
- Una **probeta** de 50 mL
- Una **barra de agitación magnética** de 20 mm
- Un **embudo de filtración para kitasato** (embudo Hirsch)
- **Papeles de filtro** circulares para el kitasato y para la cámara de cromatografía TLC
- Un **kitasato de 125 mL** para filtrar al vacío
- Un **adaptador de hule** para el kitasato
- Un **recipiente plástico** para hielo de 0,5 L
- Un **agitador** de vidrio
- Dos pipetas Beral plásticas (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula de plástico**
- Un **frasco con tapa** de 4 mL rotulado como "Product" para la reacción

**Kit #3:**

- Tres **frascos pequeños con tapa rosca** (para disoluciones de cromatografía TLC)
- Diez **tubos capilares** (100 mm) para las aplicaciones sobre las placas TLC
- Un **vidrio de reloj** (para cubrir la cámara de desarrollo cromatográfico TLC)
- Un **vaso de precipitados de 250 mL** que usarás como cámara de desarrollo cromatográfico TLC

**Kit #4:**

- Una **bureta de 25 mL** instalada y lista para usar.
- Un **embudo plástico** pequeño
- **Cuatro erlenmeyers** de 125 mL
- Una **propipeta**
- Dos **pipetas volumétricas** (de 10 mL y de 5 mL)



Nombre:

Código: MEX

## **Frases de Riesgo y Seguridad (Problema 2)**

R11 *Highly flammable*

R34 Causes burns

R36 Irritating to eyes

R37 Irritating to respiratory system

R66 Repeated exposure may cause skin dryness or cracking

R67 Vapors may cause drowsiness and dizziness

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, lave inmediatamente con agua y busque asistencia médica.

S28 Al contacto con la piel, lave 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 usted se siente mal, busque asistencia médica de inmediato

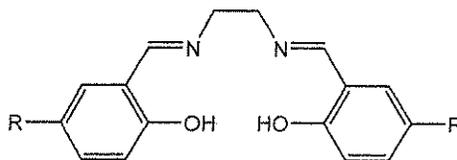
Nombre:

Código: MEX

**Problema 2****22% del Total****Síntesis del Complejo Salen - Manganeso y Determinación de la Formula del Producto**

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Task 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<sub>2</sub>, R = H

(salen\*), R = H, COOH, or SO<sub>3</sub>H

La habilidad del ligando “salen” para estabilizar altos estados de oxidación en elementos del bloque 3d es importante en esta química. En particular, compuestos de manganeso con estados de oxidación desde II+ hasta V+ pueden ser generados dependiendo de las condiciones de la reacción durante la preparación del complejo “salen – manganeso”. En este experimento prepararás este complejo haciendo reaccionar (salen)H<sub>2</sub> con una solución de acetato de Mn(II) en etanol, aire, y en presencia de cloruro de litio. Bajo estas condiciones, obtendrás un complejo con formula (salen)MnCl<sub>x</sub>, donde x = 0, 1, 2, o 3.

Necesitarás: i) determinar la masa del producto, ii) caracterizar su pureza utilizando cromatografía de capa fina (TLC), y iii) determinar el estado de oxidación del metal en el complejo utilizando una titulación redox yodométrica. Para la titulación redox, se te proporcionará una solución de un compuesto análogo previamente preparado, (salen\*)MnCl<sub>x</sub>, donde el manganeso tiene el mismo estado de oxidación que en su producto y el sustituyente R en el anillo de benceno puede ser H, COOH, o SO<sub>3</sub>H.

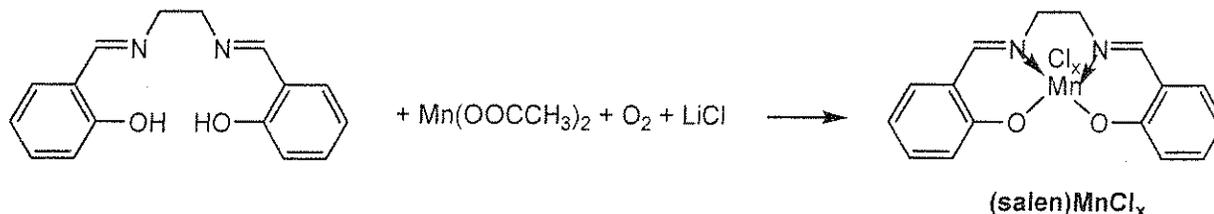
*Lee toda la descripción de este problema y planifica tu trabajo antes de empezar. Algunas de las operaciones deben ser realizadas simultáneamente para que termines tu trabajo a tiempo.*

Nombre:

Código: MEX

## Procedimiento:

### A. Síntesis de (salen)MnCl<sub>x</sub>



- 1) Coloca 2-3 cristales de (salen)H<sub>2</sub> en un frasco pequeño para usarlos en TLC.
- 2) Transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, la muestra de (salen)H<sub>2</sub> que se te proporcionó (la muestra ha sido pre-pesada ~1.0 g) e introduce el agitador magnético. Añade 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloca el matraz sobre la plancha de calentamiento/agitador. Calienta el contenido bajo constante agitación hasta que el sólido se disuelva (usualmente, la disolución se completa cuando el etanol está a punto de hervir, pero evita que hierva). Luego, controla la temperatura de la plancha para mantener la mezcla cercana a su punto de ebullición pero por debajo de éste. No dejes que la mezcla hierva para que el cuello del matraz se mantenga frío. Si el matraz estuviera muy caliente para ser agarrado con tus manos, utiliza papel absorbente para sostenerlo.
- 4) Quita el matraz de la plancha y añade a su contenido la muestra pre-pesada (~1.9 g) de Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. La mezcla se tornará a un color marrón oscuro. Coloca el matraz sobre la plancha inmediatamente y continúa calentando y agitando por 15 min. Evita que hierva la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 5) Quita el matraz de la plancha de calentamiento y agrega a su contenido la solución proporcionada de 1M LiCl en etanol (12 mL, en exceso). Coloca nuevamente el matraz sobre la plancha y continúa calentando y agitando por 10 min. Evita que hierva la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 6) Al transcurrir el tiempo indicado remueve el matraz de la plancha, y colócalo en un baño de hielo durante 30 min para la cristalización del producto. Cada 5 min, raspa levemente con la varilla de vidrio las paredes internas del matraz, bajo el nivel del líquido, para acelerar la cristalización de (salen)MnCl<sub>x</sub>. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al enfriar la solución o luego de un periodo de sólo unos 10-15 minutos.
- 7) Usa la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está marcada "Vacuum") y filtra bajo vacío el sólido cristalino formado utilizando el kitasato y el pequeño embudo Hirsch proporcionados. Use una pipeta Beral, para lavar el sólido, formado con unas pocas gotas de acetona sin desconectar el matraz de la línea de vacío y déjalo en el filtro (bajo vacío) por 10-15 min para secar al aire libre.

Nombre:

Código: MEX

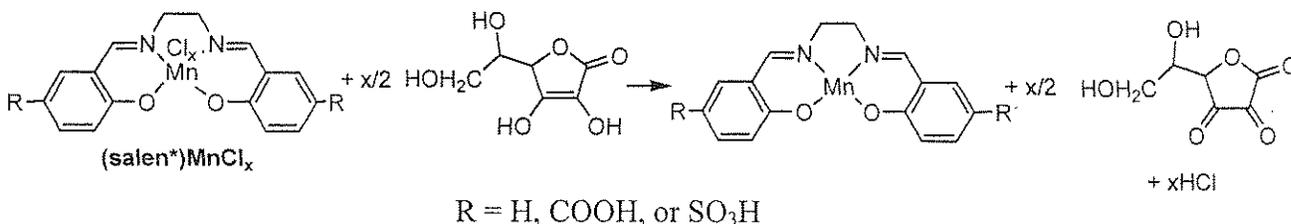
- 8) Transfiere el producto sólido al frasco marcado "Product", que debe estar pre-pesado y luego determina y registra su masa,  $m_p$ , en el espacio proporcionado a continuación. Registra también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis:  $(\text{salen})\text{H}_2$ ,  $m_S$ , and  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $m_{Mn}$ .
- 9) Coloca el frasco con el producto dentro de una bolsa ziplock.

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

Nombre:

Código: MEX

### B. Análisis volumétrico de la muestra dada de (salen\*)MnCl<sub>x</sub>



#### Uso de la propipeta

- 1) Coloca la propipeta en la pipeta
- 2) Apretar firmemente la propipeta
- 3) Para tomar la solución con la pipeta, 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 ningún enjuague.**

- 1) Vierte 10.00 mL de la solución de (salen\*)MnCl<sub>x</sub> en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta volumétrica.
- 2) Añade 5.00 mL de la solución de ácido ascórbico y mezcla bien. Déjala reaccionar en reposo por 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O<sub>2</sub>, titula la solución inmediatamente con la solución de I<sub>3</sub><sup>-</sup> usando como indicador 5 gotas de una solución de almidón al 1%. El punto final azul o verde-azulado, debe persistir por lo menos por 30 segundos.
- 4) Si el tiempo lo permite, repite la titulación 1-2 veces para mejorar la precisión en tu determinación.

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

#	Lectura inicial de la solución de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> en la bureta, MI	Lectura final de la solución de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> en la bureta, MI	Gasto de la solución de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MI
1			
2			
3			

Nombre:

Código: MEX

- ii. Indicar el gasto (seleccionado o promedio) de la solución de  $I_3^-$  en MI que usará para los cálculos de masa molar de (salen\*) $MnCl_x$  :

Gasto de la solución de  $I_3^-$  a usar en los cálculos: \_\_\_\_\_ MI

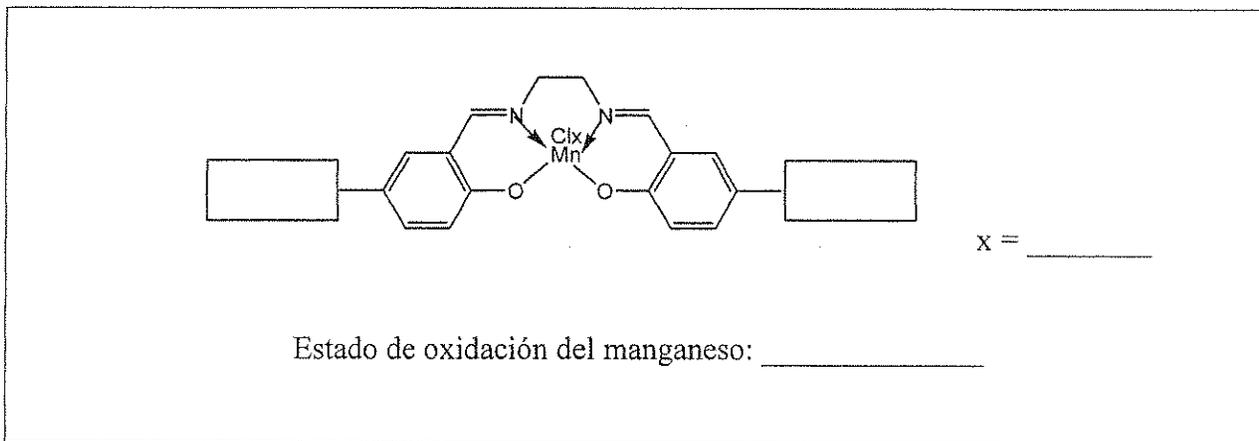
Concentración de (salen\*) $MnCl_x$  (de la etiqueta en la botella): \_\_\_\_\_ mg/MI

Concentración de ácido ascórbico (de la etiqueta en la botella): \_\_\_\_\_ M

Nombre:

Código: MEX

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 e identifica el 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 <sub>3</sub> H	1	517
SO <sub>3</sub> H	2	276
SO <sub>3</sub> H	3	196

Nombre:

Código: MEX

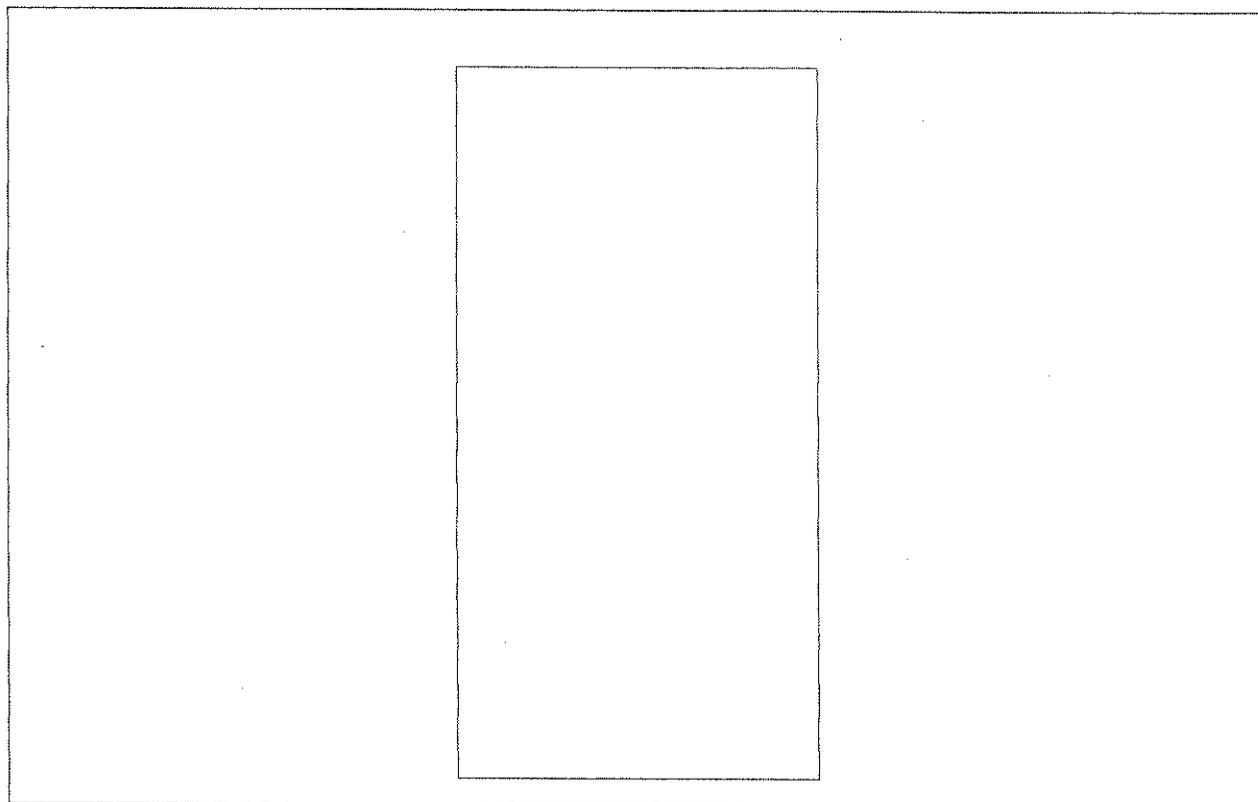
### C. Caracterización de (salen)MnCl<sub>x</sub> por TLC

- 1) Disuelve unos pocos cristales del (salen)MnCl<sub>x</sub> que preparaste con unas gotas de etanol absoluto, usando un frasco pequeño y una pipeta Beral para el etanol.
- 2) Disuelve unos pocos cristales de (salen)H<sub>2</sub> con unas gotas de etanol absoluto, usando otro frasco pequeño.
- 3) Si es necesario, usa tijeras (puedes pedir las al asistente del laboratorio) para cortar la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC.
- 4) Para saturar la cámara en vapores de etanol, coloca dentro del vaso el papel de filtro circular grande de manera de ocupar la mayor altura del mismo. Agrega etanol a la cámara hasta 3-4 mm de altura, asegurándote de empapar el papel de filtro. Tapa el vaso con el vidrio de reloj.
- 5) Marca la línea de origen.
- 6) Aplica en la placa de TLC un punto de cada una de las dos soluciones utilizando los capilares que se suministran.
- 7) Correr la TLC con la cámara tapada con el vidrio de reloj durante 10-15 min.
- 8) Marca el frente de solvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Seca la placa de TLC al aire y colócala de vuelta en la bolsa con cierre.
- 10) Calcula los valores de  $R_f$  para (salen)H<sub>2</sub> y (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Nombre:

Código: MEX

ii. Dibuja tus resultados en esta placa cromatográfica



ii. Determina y registra los valores de  $R_f$  para (salen) $H_2$  y (salen) $MnCl_x$

$R_f$ , (salen) $H_2$ :	_____
$R_f$ , (salen) $MnCl_x$ :	_____

Cuando hayas terminado tu trabajo:

- Coloca los residuos líquidos en el contenedor marcado como **Liquid Waste**.
- Coloca los frascos usados en el contenedor marcado como **Broken Glass Disposal**.
- Regresa el material de vidrio usado a sus cajas correspondientes marcadas como "Kit #2", "Kit #3" y "Kit #4".

¡BUENA SUERTE!