



Washington, D.C. • USA



# Practical Examination

44th International  
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States  
of America

# Instrucciones (Práctica 1)

- Este examen consta de 10 páginas para la Práctica 1 y las hojas de respuestas.
- Usted tiene 15 minutos para leer este cuadernillo antes de comenzar los experimentos.
- Usted tiene 2 horas y 15 minutos para completar la Práctica 1.
- Comience solo cuando se dé la orden de **INICIO (START)**. Debe terminar su trabajo inmediatamente cuando se dé la orden de **FIN (STOP)**. Una demora de más de 5 minutos en hacer esto conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, permanezca en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. El siguiente ítem debe **permanecer en su mesa de trabajo**:

El cuadernillo de problemas/respuestas (este cuadernillo)

- Usted debe seguir las **reglas de seguridad** dadas en las normas de la IChO. Mientras esté en el laboratorio, usted debe usar **lentes de seguridad** o sus propios lentes de seguridad con medida, si estos han sido aprobados. Puede utilizar **guantes** para manipular los reactivos químicos.
- Usted recibirá solo **UNA ADVERTENCIA** por parte del supervisor de laboratorio si viola las reglas de seguridad. En la segunda vez, usted será retirado del laboratorio y recibirá un puntaje de cero en todo el examen práctico.
- No dude en llamar a su asistente si tiene alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesita salir de la habitación.
- Solo puede trabajar en el espacio que ha sido designado para usted.
- Use solamente el lapicero que se le ha proporcionado, no un lápiz, para escribir las respuestas.
- Use la calculadora que se le 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. Use la parte posterior de las hojas si necesita papel de borrador.
- Use el recipiente etiquetado como “**Used Vials**” para desechar los viales cerrados con la soluciones de reacción.
- Use el recipiente etiquetado como “**Liquid Waste**” para desechar las soluciones.
- Use el recipiente etiquetado como “**Broken Glass Disposal**” para desechar los fragmentos de la ampolla de vidrio.
- Los reactivos y el material de laboratorio podrán ser **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de su examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para usted solo si lo requiere para alguna aclaración.

## Reactivos y Equipo (Práctica 1)

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

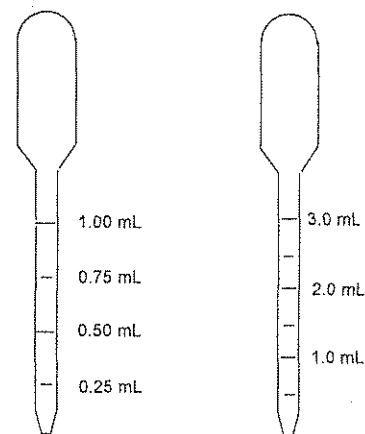
	Riesgo <sup>+</sup>	Seguridad <sup>+</sup>
~2 M HCl,* solución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI <sub>3</sub> ,* solución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I <sub>2</sub> ".		
Acetona, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, M = 58.08 g mol <sup>-1</sup> , densidad = 0.791 g mL <sup>-1</sup> , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
<b>Acetone-d<sub>6</sub></b> , (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 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 rosca recubierta de teflón.
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 1 mL 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.



Nombre:

Código: PER

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

R11 Altamente inflamable

R34 Causa quemaduras

R36 Irrita los ojos

R37 Irrita el sistema respiratorio

R66 La exposición prolongada puede causar resequedad y agrietamiento de la piel

R67 Los vapores pueden causar somnolencia y mareos

S9 Mantenga el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Manténgalo 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.

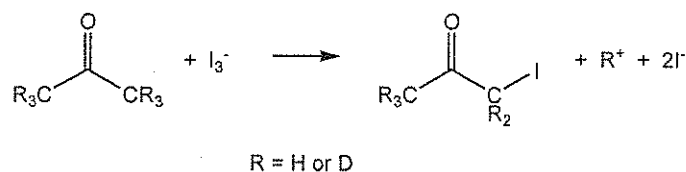
**Práctica 1****18% del total**

a	b	c	d	e	f	g	Práctica 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 reacción. Una segunda herramienta poderosa es el estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. Si bien los isótopos confieren una reactividad similar, existen pequeñas diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

En esta práctica usted utilizará 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 órdenes de reacción, en números enteros, ( $m$ ,  $n$  y  $p$ ) serán determinados por usted. También comparará la reactividad de la acetona con la de la acetona- $d_6$ , 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, podrá inferir acerca del mecanismo de esta reacción.

*Por favor, lea la descripción completa de esta práctica y planifique su trabajo antes de comenzar.*

Nombre:

Código: PER .

## Procedimiento

La velocidad de reacción depende de la temperatura. Anote la temperatura de la habitación en la que está trabajando (consulte la temperatura al asistente de laboratorio):

°C

### Instrucciones para el uso del cronómetro:

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

### Procedimiento General

Mida los volúmenes que ha elegido de las soluciones de ácido clorhídrico, agua destilada, y triyoduro de potasio (esta última etiquetada como "I<sub>2</sub>") y colóquelos en el recipiente (vial) donde realizará la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos en las mezclas de reacción deberán estar en los rangos dados a continuación (no necesita explorar los rangos de concentración en su totalidad, pero los valores que emplee no deben estar significativamente fuera de esos rangos):

[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

Para iniciar la reacción, agregue el volumen elegido de acetona a la solución que contiene los otros reactivos, tape rápidamente el vial de reacción, inicie el cronómetro, agite vigorosamente el vial una vez y, luego, colóquelo sobre un fondo blanco. Reporte los volúmenes de los reactivos que utilizó en la tabla provista en (a). Durante el transcurso de la reacción, no debe tocar ni sostener el recipiente por debajo del nivel del líquido. El avance de la reacción puede ser monitoreado visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Anote el tiempo requerido para la desaparición del color. Cuando la reacción se complete, coloque a un lado el recipiente, y manténgalo cerrado para evitar exponerse a los vapores de iodoacetona.

Repita el experimento las veces que desee, empleando diferentes concentraciones de reactivos. Anote las concentraciones de los reactivos que utilice en las tablas que aparecen más adelante, en (c). *Sugerencia: cambie solo una de las concentraciones cada vez.*

Nombre:

Código: PER

Una vez que haya estudiado la velocidad de reacción empleando acetona, deberá examinar la velocidad de reacción para la acetona- $d_6$ . Tenga en cuenta que, si bien tienen una gran cantidad de acetona, solo se le dará 3,0 mL de acetona- $d_6$ , debido al alto costo de este reactivo marcado isotópicamente. Por ello, si requiere un volumen adicional de acetona- $d_6$ , será penalizado con un punto. **Cuando necesite utilizar este reactivo, levante la mano y el supervisor del laboratorio abrirá la ampolla para usted.** 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, se le sugiere emplear condiciones de reacción que den lugar a reacciones rápidas cuando trabaje con  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

Cuando termine de trabajar:

- a) vacíe la botella de agua y coloque la misma junto a todo el material que no haya utilizado en la caja etiquetada como "Kit#1";
- b) coloque las pipetas que ha usado y los viales usados cerrados en los recipientes designados para esto debajo de las campanas;
- c) utilice el recipiente etiquetado como "**Broken Glass Disposal**" para desechar todos los fragmentos de la ampolla vacía.

Puede limpiar su área de trabajo luego de que la señal de STOP haya sido dada.

Nombre:

Código: PER .

a. Anote sus resultados para la acetona  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  en la siguiente tabla. *No es necesario hacer las ocho pruebas.*

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

b. Anote sus resultados para la acetona- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , en la siguiente tabla. *No es necesario hacer las cuatro pruebas.*

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



Nombre:

Código: PER

c. Use las siguientes tablas para calcular las concentraciones y las velocidades promedio para las reacciones que estudió. Asuma que el volumen de cada mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de las soluciones que la forman. **Para sus cálculos de  $k$  (partes e y f), no necesita usar todas las pruebas, pero debe indicar cuál o cuáles de ellas utilizó para hacer el cálculo, poniendo una marca en el recuadro respectivo de la columna de la derecha.**

**(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Prueba #	[H <sup>+</sup> ] inicial, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] inicial, M	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	¿Prueba usada en el cálculo de $k_H$ ?	
					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"/>

**(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO:**

Prueba #	[H <sup>+</sup> ] inicial, M	[I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] inicial, M	[(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO] inicial, M	Velocidad promedio de desaparición de I <sub>3</sub> <sup>-</sup> , M s <sup>-1</sup>	¿Prueba usada en el cálculo de $k_H$ ?	
					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: PER

d. Escriba el orden de reacción, en números enteros, para la acetona, el triyoduro y el ión hidrógeno.

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

$m =$

$n =$

$p =$

e. Calcule la constante de velocidad  $k_H$  para la reacción de la acetona,  $(CH_3)_2CO$ , e indique sus unidades.

$k_H =$

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

$k_D =$

$k_H/k_D =$

Nombre:

Código: PER

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico, puede obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de reacción. Más abajo se muestra un mecanismo razonable para la reacción de iodación de la acetona. Una reacción es la etapa determinante de la velocidad (R.D.S.), mientras que todas las etapas anteriores a ella son equilibrios rápidos.

En el recuadro de la primera columna inmediatamente a la derecha de cada etapa, coloque un "check" (✓) si la *ley de velocidad que midió experimentalmente* (parte d) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y coloque una **X** si la *ley de velocidad medida experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad. En el recuadro de la segunda columna a la derecha de cada etapa, coloque un "check" (✓) si el *efecto isotópico que midió experimentalmente* (parte f) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una **X** si el *efecto isotópico medido experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad.

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

# Instrucciones (Práctica 2)

- Este examen consta de 13 páginas para la Práctica 2, las hojas de respuestas y la table periódica.
- Usted tiene 15 minutos para leer este cuadernillo antes de comenzar los experimentos.
- Usted tiene 2 horas y 45 minutos para completar la Práctica 2. Cuando planifique su trabajo, por favor tenga en cuenta que una de las etapas requiere 30 minutos.
- Comience solamente cuando se dé la orden de **INICIO (START)**. Debe terminar su trabajo inmediatamente cuando se dé la orden de **FIN (STOP)**. Una demora de más de 5 minutos conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, permanezca en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. Los siguientes items deben **permanecer en su mesa de trabajo**:

El cuadernillo de problemas/ respuestas (este cuadernillo)

Una placa de TLC en la bolsa ziplock (bolsa de plástico con cierre hermetico) con su código de estudiante

El vial etiquetado como "Product"

- Debe seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las reglas de la IChO. Mientras esté en el laboratorio, debe llevar puestos los **lentes de seguridad** o sus propios lentes de seguridad con medida, si estos han sido aprobados. Use la propipeta que ha sido proporcionada. Puede utilizar **guantes** para manipular los reactivos químicos.
- Usted recibirá solo **UNA ADVERTENCIA** por parte del supervisor de laboratorio si viola las reglas de seguridad. En la segunda vez, usted será retirado del laboratorio y recibirá un puntaje de cero en todo el examen práctico.
- No dude en llamar a su asistente si tiene alguna pregunta sobre temas de seguridad o si necesita salir de la habitación.
- Solo puede trabajar en el espacio que ha sido designado para usted.
- Use solamente el lapicero que se le ha proporcionado, no un lápiz, para escribir las respuestas.
- Use la calculadora que se le 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. Use la parte posterior de las hojas si necesita papel de borrador.
- Use el recipiente etiquetado como "**Broken Glass Disposal**" para desechar los viales usados.
- Use el recipiente etiquetado como "**Liquid Waste**" para desechar las soluciones.
- Los reactivos y el material de laboratorio podrán ser **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de su examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para usted solo si lo requiere para alguna aclaración.

Nombre:

Código: PER

1	18	1	1.00794 H 0.28	2	2	4.00260 He 1.40	
1	2	3	6.941 Li	4	9.01218 Be	10	20.1797 Ne 1.50
2	3	11	22.9898 Na	12	24.3050 Mg	16	15.9994 O 0.66
3	4	19	39.0983 K	20	40.078 Ca	17	18.9984 F 0.64
4	5	37	85.4678 Rb	38	87.62 Sr	18	35.4527 Cl 0.99
5	6	55	132.905 Cs	56	137.327 Ba	36	79.904 Br 1.14
6	7	87	(223.02) Fr	88	(226.03) Ra	54	126.904 Xe 2.10
7	8	89-103	Ac-Lr	89-103	Ac-Lr	86	(222.02) Rn 2.20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1.00794 H 0.28	4.00260 He 1.40	6.941 Li	9.01218 Be	12.011 B 0.77	15.9994 C 0.66	18.9984 N 0.70	20.1797 O 0.64	24.3050 Mg	26.9815 Al	28.0855 Si 1.17	30.9738 P 1.10	32.066 S 1.04	35.4527 Cl 0.99	39.0983 K	39.948 Ar 1.80	40.078 Ca	40.78 Sc
1.00794 H 0.28	4.00260 He 1.40	6.941 Li	9.01218 Be	12.011 B 0.77	15.9994 C 0.66	18.9984 N 0.70	20.1797 O 0.64	24.3050 Mg	26.9815 Al	28.0855 Si 1.17	30.9738 P 1.10	32.066 S 1.04	35.4527 Cl 0.99	39.0983 K	39.948 Ar 1.80	40.078 Ca	40.78 Sc

Atomic number →

Atomic weight

Atomic symbol

Covalent radius, Å

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 2.03	(258.10) Md 1.72	(259.1) No 1.94	(260.1) Lr 1.72

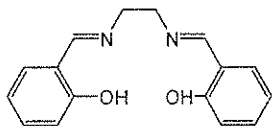
## Reactivos y equipos (Práctica 2)

**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>
<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, solución 1M 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, <b>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b> , 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 una solución ~3.5 mg/mL <sup>b</sup> en una botella		
KI <sub>3</sub> , solución ~0.010 M en agua, <sup>b</sup> 50 mL en una botella, etiquetada como "I <sub>2</sub> ".		
<b>Acido Ascórbico</b> , ~0.030 M solución en agua, <sup>b</sup> 20 mL en una botella		
<b>1% Almidón</b> , solución 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 ziplock (bolsa de plástico con cierre hermético)		

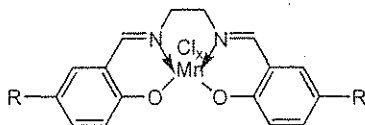
<sup>+</sup> Vea la página 15 para la descripción del Riesgo y de la Seguridad.

<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, COOH o SO<sub>3</sub>H):



Nombre:

Código: PER

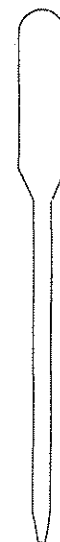
### Equipos

#### De uso común: Balanza

- Dos **soportes con pinzas** ubicados dentro de la campana etiquetada con su código.
- Una plancha de **calentamiento/agitación**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

#### Kit #2:

- Dos matraces **Erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la recristalización)
- Una **probeta** de 50 mL
- Un imán de forma ovalada de 20 mm
- Un **embudo Hirsch**
- **Papeles de filtro** circulares para el embudo Hirsch y para la cámara de TLC
- Un matraz **Kitasato de 125 mL** para filtrar al vacío
- Un **adaptador de caucho** para el Kitasato
- Un **recipiente plástico para baño de hielo** de 0,5 L
- Una **bagueta**
- Dos pipetas de transferencia de plástico de 1 mL (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** de plástico
- Un **vial con tapa** de 4 mL etiquetado como "Product" para el producto de la reacción



#### Kit #3:

- Tres **viales pequeños con tapa rosca** (para las soluciones de TLC)
- Diez **capilares** (100 mm) para las aplicaciones sobre la placa de TLC
- Una **luna de reloj** (para cubrir la cámara de TLC)
- Un vaso de precipitados de 250 mL que le servirá como cámara de TLC

#### Kit #4:

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

Nombre:

Código: PER

## **Riesgo y Seguridad (Práctica 2)**

R11 Altamente inflamable

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

R62 Posible riesgo de esterilidad

R63 Posible riesgo de daño al feto

R66 La exposición prolongada puede causar resequedad o agrietamiento de la piel

R67 Los vapores pueden causar somnolencia y mareos

S7 Mantenga el recipiente herméticamente cerrado

S9 Mantenga el recipiente en un lugar ventilado

S16 Manténgalo lejos de fuentes de ignición

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

S28 Al contacto con la piel, lave inmediatamente con abundante agua.

S37 Use guantes de protección adecuados.

S37/39 Use guantes de protección y protección para cara y ojos.

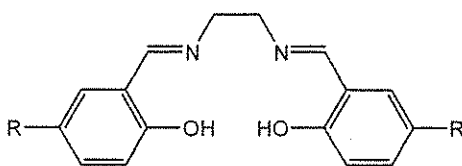
S45 En caso de accidente o si usted se siente mal, busque asistencia médica de inmediato



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

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Práctica 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

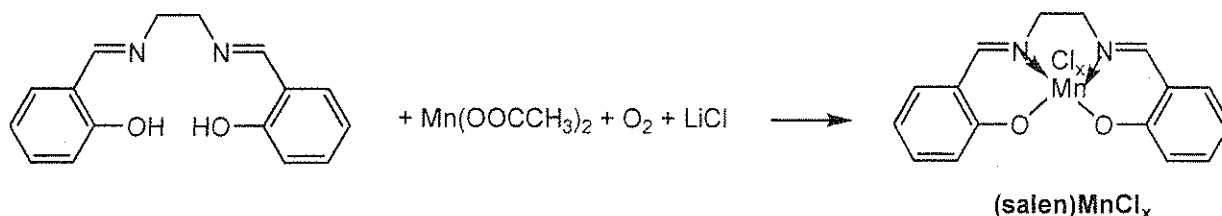
(salen\*), R = H, COOH, o  $SO_3H$

La habilidad del ligando salen para estabilizar altos estados de oxidación en elementos del bloque  $3d$  es importante en esta química. En particular, los compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +2 hasta +5 pueden ser generados dependiendo de las condiciones de la reacción durante la preparación del complejo salen de manganeso. En esta práctica usted debe preparar un complejo salen-manganeso mediante la reacción de (salen) $H_2$  con acetato de Mn(II) en etanol y presencia de aire y cloruro de litio. Bajo estas condiciones, usted puede obtener un complejo con fórmula (salen)MnCl $_x$ , donde  $x = 0, 1, 2,$  o  $3$ .

Usted deberá: 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 le proveerá una solución de un análogo de su compuesto, (salen\*)MnCl $_x$ , donde el manganeso tiene el mismo estado de oxidación que en su producto y el sustituyente R en el anillo de benceno es H, COOH, o  $SO_3H$ .

*Por favor, lea toda la descripción de esta práctica y planifique su trabajo antes de empezar.*

*Algunas de las operaciones deben ser realizadas en paralelo para poder completar su trabajo a tiempo.*

**Procedimiento:****A. Síntesis de (salen)MnCl<sub>x</sub>**

- 1) Coloque 2-3 cristales de (salen)H<sub>2</sub> en un vial para utilizarlos luego en el experimento de TLC.
- 2) Transfiera la muestra prepesada de (salen)H<sub>2</sub> (~1.0 g) que se le proporcionó a un matraz Erlenmeyer de 250 mL, junto con un agitador magnético. Añada 35 mL de etanol absoluto a este reactivo.
- 3) Coloque el matraz sobre la plancha de calentamiento/agitador. Caliente su contenido bajo agitación constante hasta que el sólido se disuelva (usualmente, la disolución se completa cuando el etanol está a punto de hervir). Luego, baje la temperatura para mantener la mezcla cerca de su punto de ebullición pero debajo del mismo. No deje que la mezcla hierva, de manera que el cuello del matraz se mantenga frío. Si el matraz está muy caliente para ser agarrado con sus manos, utilice papel toalla para sostenerlo.
- 4) Retire el matraz de la plancha y añada 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. Coloque el matraz sobre la plancha inmediatamente y continúe calentando y agitando por 15 min. No deje que la mezcla hierva, de manera que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 5) Retire el matraz de la plancha de calentamiento y agregue a su contenido la solución proporcionada de 1M LiCl en etanol (12 mL, en exceso). Coloque nuevamente el matraz sobre la plancha y continúe calentando y agitando por 10 min. No deje que la mezcla hierva, de manera que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 6) Al transcurrir el tiempo indicado, retire el matraz de la plancha y colóquelo en un baño de hielo por 30 min. para la cristalización del producto. Cada 5 min, raspe suavemente las paredes internas del matraz que están debajo el nivel del líquido con la bagueta para acelerar la cristalización de (salen)MnCl<sub>x</sub>. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente después de enfriar la solución o luego de un periodo de solo unos 10-15 minutos.
- 7) Use la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está marcada como "Vacuum") y filtre al vacío el sólido cristalino formado utilizando el embudo Hirsh y el matraz Kitasato proporcionados. Use una pipeta de transferencia para lavar el sólido con unas cuantas gotas de acetona sin desconectar el matraz de la línea de vacío y deje el sólido en el filtro (bajo vacío) por 10-15 min para que se seque.
- 8) Transfiera el producto sólido a un vial pre-pesado etiquetado como "Product", luego determine y anote su masa,  $m_p$ , en el recuadro proporcionado a continuación. Anote también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: (salen)H<sub>2</sub>,  $m_s$ , y Mn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O,  $m_{Mn}$ .
- 9) Coloque el vial etiquetado, con el producto, dentro de una bolsa ziplock.

Nombre:

Código: PER

Masa del vial vacío: \_\_\_\_\_ g

Masa del vial con el producto seco: \_\_\_\_\_ g

Masa del producto,  $m_p$ : \_\_\_\_\_ g

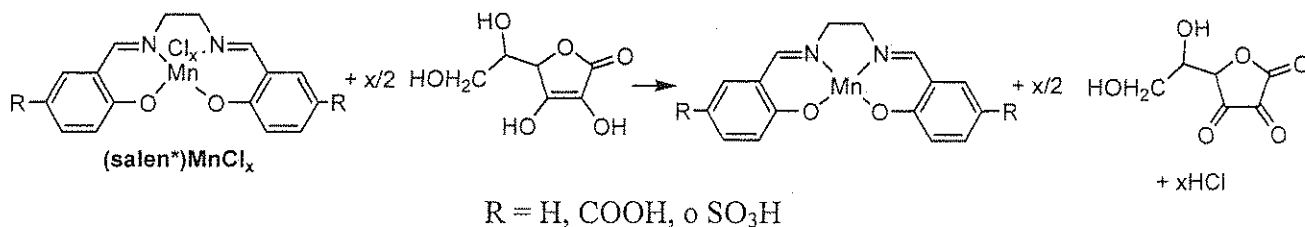
Masa del  $(\text{salen})\text{H}_2$  especificada en la etiqueta del vial (cópila de la etiqueta),  $m_S$ :  
\_\_\_\_\_ g

Masa del  $\text{Mn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  especificada en la etiqueta del vial (cópila de la etiqueta),  $m_{Mn}$ :  
\_\_\_\_\_ g

Nombre:

Código: PER

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



#### Uso de la propipeta

- 1) Conecte la propipeta a la pipeta
- 2) Apriete firmemente la propipeta
- 3) Para succionar la solución con la pipeta, apriete el botón con la flecha hacia arriba
- 4) Para verter la solución de la pipeta en el recipient correspondiente, apriete el botón con la flecha hacia abajo

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

- 1) Coloque 10.00 mL de la solución de (salen\*)MnCl<sub>x</sub> dada en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta volumétrica.
- 2) Agregue a esta solución 5.00 mL de la solución de ácido ascórbico y mezcle bien. Deje la solución en reposo por 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O<sub>2</sub>, no se demore y titule la solución inmediatamente con la solución de KI<sub>3</sub> usando como indicador 5 gotas de una solución de almidón al 1%. El punto final azul o verde-azulado debe permanecer por lo menos por 30 segundos.
- 4) Si el tiempo lo permite, repita la titulación 1-2 veces para mejorar la exactitud en su determinación.

Anote los resultados de su(s) titulación(es) en la siguiente tabla:

#	Lectura inicial de la solución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Lectura final de la solución de KI <sub>3</sub> en la bureta, mL	Volumen consumido (gasto) de la solución de KI <sub>3</sub> , mL
1			
2			
3			

Nombre:

Código: PER

i. Indique el gasto (elegido o promediado) de la solución de  $\text{KI}_3$  en mL que usará para los cálculos de masa molar de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ :

Gasto de la solución de  $\text{KI}_3$  a usar en los cálculos: \_\_\_\_\_ mL

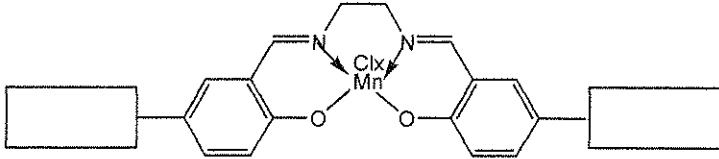
Concentración de  $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$  (copiada de la etiqueta en la botella): \_\_\_\_\_ mg/mL

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

Nombre:

Código: PER

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



$x =$  \_\_\_\_\_

Estado de oxidación del manganeso: \_\_\_\_\_

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

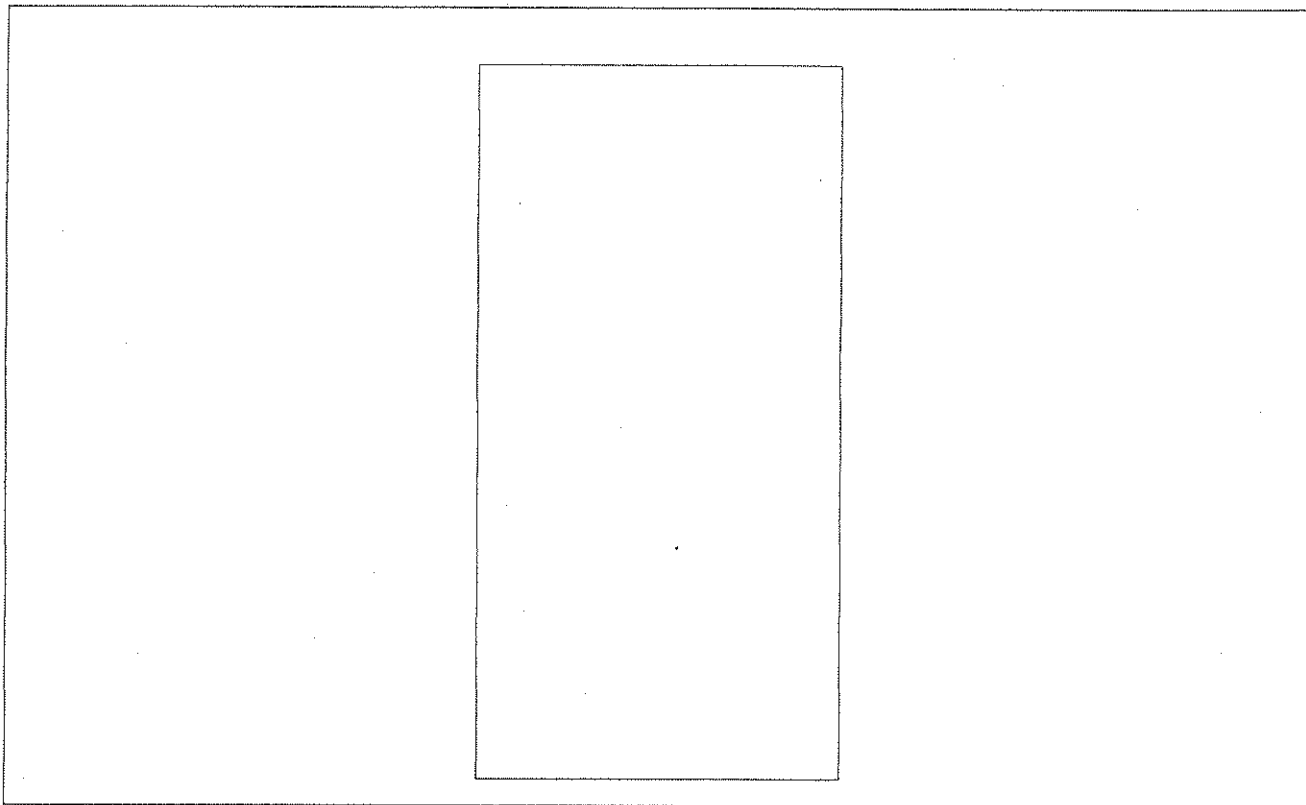
**C. Caracterización de (salen)MnCl<sub>x</sub> por TLC**

- 1) En un vial pequeño, disuelva unos cuantos cristales del (salen)MnCl<sub>x</sub> que preparó con unas gotas de etanol absoluto. Use una pipeta de transferencia de plástico para el etanol.
- 2) En otro vial pequeño, disuelva unos cuantos cristales de (salen)H<sub>2</sub> en unas gotas de etanol absoluto.
- 3) Si es necesario, corte la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC (las tijeras pueden solicitarse al asistente de laboratorio).
- 4) Doble o corte un papel de filtro circular grande y colóquelo en la cámara de manera que cubra casi toda la altura de la misma. Esto es necesario para saturar la cámara con vapores de etanol. Agregue etanol a la cámara hasta 3-4 mm de altura, asegurándose de empapar el papel de filtro. Tape la cámara con el luna de reloj.
- 5) Marque el origen en la placa de TLC.
- 6) Utilizando los capilares, provistos aplique ambas soluciones en la placa de TLC.
- 7) Corra la TLC con la cámara tapada con la luna de reloj durante 10-15 min.
- 8) Marque el frente de solvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Seque la placa de TLC al aire y colóquela de nuevo en la bolsa ziplock (bolsa de plástico con cierre hermético).
- 10) Calcule el  $R_f$  para (salen)H<sub>2</sub> y (salen)MnCl<sub>x</sub>.

Nombre:

Código: PER

i. Haga un esquema de la placa de TLC plate en su hoja de respuestas.



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

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{H}_2$ : \_\_\_\_\_

$R_f$ ,  $(\text{salen})\text{MnCl}_x$ : \_\_\_\_\_

Cuando termine de trabajar:

- Ponga los desechos líquidos en el recipiente etiquetado como **Liquid Waste**.
- Ponga los viales usados en el recipiente etiquetado como **Broken Glass Disposal**.
- Regrese el material de vidrio utilizado a las cajas respectivas etiquetadas como "Kit #2", "Kit #3" y "Kit #4".