



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Nombre:

Código: ESP

Instrucciones (Tarea 1)

- Este examen consta de 10 páginas para la Tarea 1 y las hojas de respuesta.
- Dispones de 15 minutos para leer el cuadernillo antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 15 minutos** para realizar la **Tarea 1**.
- Comienza únicamente cuando den la señal de **START**. Debes dejar de trabajar inmediatamente después 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 problema/hojas de respuestas (este cuadernillo)
- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas 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 **pera de goma** 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 el bolígrafo 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 detrás de las hojas como papel de borrador.
- Utiliza el recipiente etiquetado como “**Used Vials**” para desechar los viales cerrados con la disoluciones de reacción.
- Utiliza el contenedor rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para desechar los fragmentos de la ampolla.
- Usa el **contenedor** rotulado como “**Liquid Waste**” para desechar todos los residuos de disoluciones.
- Todos los productos químicos (exceptuando la acetona- d_6) 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 la versión oficial en inglés.

Nombre:

Código: ESP -

Reactivos y Materiales (Tarea 1)

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

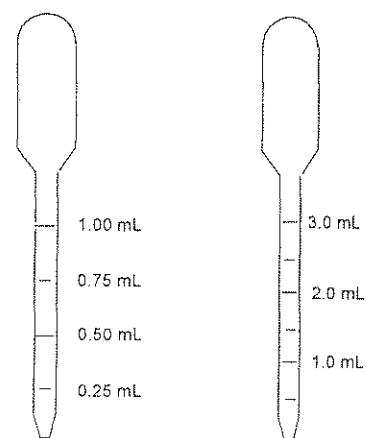
	Frases de Riesgo ⁺	Frases de Seguridad ⁺
~2 M HCl, * disolución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~0.01 M KI ₃ , * disolución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I ₂ ".		
Acetona, (CH ₃) ₂ CO, M = 58.08 g mol ⁻¹ , densidad = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetone-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , densidad = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL en una ampolla de vidrio sellada	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ Ver la página 3 para la descripción de las frases de riesgo y de seguridad.

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

Material - Kit #1

- Una botella de vidrio llena con agua destilada.
- Quince viales de 20 mL con tapón de rosca recubierto 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: ESP-

Frases de Riesgo y de Seguridad (Tarea 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 Mantenga el recipiente en un lugar bien ventilado

S16 Mantenga alejado de fuentes de ignición

S26 En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con abundante agua y buscar ayuda médica

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

Nombre:

Código: ESP

Tarea 1

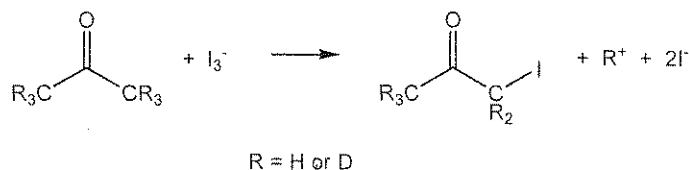
18% del Total

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

Cinéticas, Efecto Isotópico, y Mecanismo de 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 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 proporcionan reactividad similar a la molécula, existen pequeñas diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

En este experimento, emplearás tanto datos cinéticos como efectos isotópicos para obtener información de la yodación de la acetona en disolución acuosa ácida:



La reacción transcurre según la siguiente ley de velocidad

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

donde deberás determinar tanto la constante de velocidad (k) como los órdenes de reacción (m , n , y p) en números enteros. También, compararás la reactividad de la acetona con la de la acetona- d_6 , en la cual los 6 átomos de protio (^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 sacar conclusiones acerca del mecanismo de esta reacción.

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

Nombre:

Código: ESP

Procedimiento

La velocidad de reacción depende de la temperatura. Escribe la temperatura del laboratorio en el que estás trabajando (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 medir el tiempo, presiona la tecla [START/STOP].
- (3) Para detenerlo presiona nuevamente la tecla [START/STOP].
- (4) Para comenzar de nuevo, presiona la tecla [CLEAR].

Procedimiento General

Mide los volúmenes que has elegido de la disolución de ácido clorhídrico, agua destilada, y la disolución de triyoduro de potasio (esta última rotulada como "I₂") y colócalos en el recipiente dónde vas a realizar la reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos, en las mezclas de reacción deberán estar en los rangos dados a continuación (no necesitas explorar los rangos de concentración completamente, pero los valores que emplees no deben estar significativamente fuera de estos rangos):

[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, añade el volumen elegido de acetona a la disolución que contiene los otros reactivos, tapa rápidamente el recipiente de reacción, pon en marcha el cronómetro, agita vigorosamente el recipiente, y luego colócalo sobre un fondo blanco. Escribe los volúmenes de los reactivos que has utilizado 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 progreso de la reacción puedes seguirlo visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Anota el tiempo transcurrido hasta que desaparece el color. Cuando se complete la reacción, coloca a un lado el recipiente, y mantenlo cerrado para evitar la exposición a los vapores de yodoacetona.

Nombre:

Código: **ESP**

Repite el experimento las veces que desees, empleando diferentes concentraciones de reactivos. Anota 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 determinar la velocidad de reacción para la acetona- d_6 . Ten en cuenta que dispones de un amplio suministro de acetona, pero con tan solo 3.0 mL de acetona- d_6 debido al alto coste de este reactivo marcado isotópicamente. De este modo, si necesitas un volumen adicional de acetona- d_6 , serás penalizado con un punto. **Cuando necesites utilizar este reactivo, levanta tu mano y el supervisor del laboratorio te abrirá la ampolla.** Las reacciones de compuestos sustituidos con deuterio (^2H , D), son generalmente más lentas que con los compuestos sustituidos con hidrógeno (^1H). Por lo tanto, es aconsejable que uses las condiciones de reacción que den lugar a reacciones más rápidas cuando trabajes con $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

Cuando termines de trabajar:

- a) Vacía la botella de agua y colócala junto a todo el material que no hayas utilizado en la caja rotulada "Kit#1";
- b) Deposita las pipetas usadas y los viales cerrados en los contenedores designados ubicados debajo de las campanas extractoras;
- c) Utiliza el contenedor etiquetado "**Broken Glass Disposal**" para depositar todas las partes de la ampolla vacía.

Puedes limpiar tu área de trabajo después de que hayan dado la señal de STOP.

Nombre:

Código: ESP

a. Escribe los resultados para la acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, en la tabla adjunta. *No necesitas rellenar la tabla entera.*

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

b. Escribe los resultados para la acetona- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, en la tabla adjunta. *No necesitas rellenar la tabla entera.*

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

Nombre:

Código: ESP-

c. Usa las siguientes tablas para calcular las concentraciones y las velocidades medias de reacción para cada experimento que has realizado. Asume que el volumen de la mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de cada reactivo añadido. **No es necesario usar todos los experimentos para el cálculo de k (apartado e y f), pero si debes indicar en la casilla correspondiente de la última columna de la tabla, que experimento o experimentos has usado para este cálculo.**

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

Experi- mento #	$[\text{H}^+]$ inicial, M	$[\text{I}_3^-]$ inicial, M	$[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ inicial, M	Velocidad media de desaparición de I_3^- , M s^{-1}	Experimento usado 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"/>

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

Experi- mento #	$[\text{H}^+]$ inicial, M	$[\text{I}_3^-]$ inicial, M	$[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$ inicial, M	Velocidad media de desaparición de I_3^- , M s^{-1}	Experimento usado 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: **ESP**

d. Calcula el orden de reacción (número entero) para la acetona, el triyoduro, y el protón.

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

$m =$	$n =$	$p =$
-------	-------	-------

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

$k_H =$

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

$k_D =$
$k_H/k_D =$

Nombre:

Código: ESP

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 yodación de la acetona, donde una reacción es la etapa determinante de la velocidad (R.D.S.) y las demás etapas son equilibrios rápidos.

Coloca esta marca (✓) en la casilla de la primera columna de la tabla a continuación de cada mecanismo, si la *ley de velocidad medida experimentalmente* (apartado d) es **consistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad y una **X** si la *ley de velocidad medida experimentalmente* es **inconsistente** con que esa etapa sea la determinante de la velocidad. Coloca esta marca (✓) en la casilla de la segunda columna de la tabla a continuación de cada mecanismo, si el *efecto isotópico medido experimentalmente* (apartado 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?
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{I}_3^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + 2 \text{I}^-$		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH}^+)\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{I} + \text{H}_3\text{O}^+$		

Nombre:

Código: ESP

Instrucciones (Tarea 2)

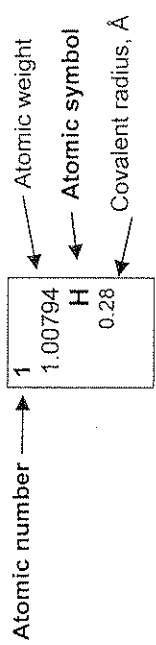
- Este examen consta de **13** páginas para la Tarea 2 y las hojas de respuestas.
- Dispones de 15 minutos para leer el cuadernillo antes de empezar los experimentos.
- Tienes **2 horas y 45 minutos** para realizar la **Tarea 2**. Cuando planifiques tu trabajo, por favor ten en cuenta que una de las 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 problema/hojas de respuestas (este cuadernillo)
 - Una placa TLC en la bolsa de plástico con tú código de estudiante
 - El vial rotulado “Product”
- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas 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 **pera de goma** 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 el bolígrafo 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 detrás de las hojas como papel de borrador.
- Utiliza el contenedor rotulado como “**Broken Glass Disposal**” para desechar los viales usados.
- Utiliza el **contenedor** rotulado como “**Liquid Waste**” para desechar todos los residuos de disoluciones.
- 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 la versión oficial en inglés

Nombre:

Código: **ESP**
 Tabla Periódica

18

1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40	
3 6.941 Li	4 9.01218 Be															9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50	
11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg															16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti	23 50.9415 V	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 1.90	
37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr	41 92.9064 Nb	42 95.94 Mo	43 (97.905) Tc	44 101.07 Ru	45 102.906 Rh	46 106.42 Pd	47 107.868 Ag	48 112.41 Cd	49 114.818 In	50 118.710 Sn	51 121.760 Sb	52 127.60 Te	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10	
55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf	73 180.948 Ta	74 183.84 W	75 186.207 Re	76 190.23 Os	77 192.217 Ir	78 195.08 Pt	79 196.967 Au	80 200.59 Hg	81 204.383 Tl	82 207.2 Pb	83 208.980 Bi	84 (208.98) Po	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn 2.20	
87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo	



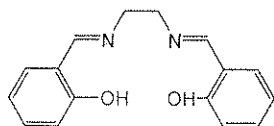
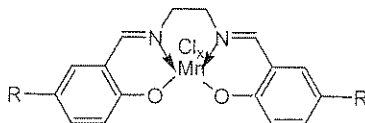
57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.03) Ac	90 232.038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

Nombre:

Código: ESP

Reactivos y Materiales (Tarea 2)**Reactivos (se ha resaltado en negrita el nombre que aparece en la etiqueta de cada envase)**

	Frase de riesgo ⁺	Frase de 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
Disolución de cloruro de litio , LiCl, 1 M disolución 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 disolución ~3.5 mg/mL ^b en una botella		
KI ₃ , ~0.010 M disolución en agua, ^b 50 mL en una botella, etiquetada "I ₂ ".		
Ácido Ascórbico , ~0.030 M disolución en agua, ^b 20 mL en una botella		
1% Almidón , disolución en agua, 2 mL en una botella		
Placa para TLC – una placa de 5 cm × 10 cm de silica gel en una bolsa de plástico con cierre hermético		

⁺ Ver la página 5 para la definición de las frases 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 o COOH o SO₃H):

Nombre:

Código: **ESP**

Materiales

De uso común: Balanza

- Dos **soportes con pinzas** ubicados dentro de la campana de extracción de gases etiquetados con tu código.
- Una placa **agitadora/calefactora**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

Kit #2:

- Dos **Matraces Erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la cristalización)
- Una **probeta graduada** de 50 mL
- Una **agitador magnético** de 20 mm
- Un **embudo Buchner** (embudo Hirsch)
- **Papeles de filtro** circulares para el Kitasato y para la cámara de cromatografía TLC
- Un **Kitasato de 125 mL** para filtrar a vacío
- Un **adaptador de goma** para el Kitasato
- Un **baño de plástico** para hielo de 0.5 L
- Una **varilla** de vidrio
- Dos pipetas de transferencia de plástico (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** de plástico
- Un **vial con tapa** de 4 mL rotulado como "Product" para el producto de la reacción



Kit #3:

- Tres **viales pequeños con tapa de rosca** (para las 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 cromatografía TLC)
- Un **vaso de precipitados de 250 mL** para usar como cámara de cromatografía 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 **pera de goma** para pipetas
- Una **pipeta volumétrica** de 10 mL
- Una **pipeta volumétrica** de 5 mL

Nombre:

Código: **ESP**

Frases de Riesgo y de Seguridad (Tarea 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, lavar 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 no se encuentra bien, busque asistencia médica de inmediato

Nombre:

Código: ESP.

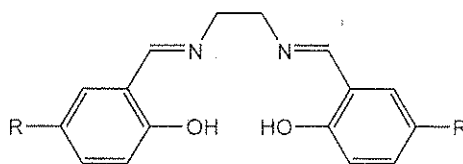
Tarea 2

22% del Total

Síntesis de un Complejo Salen de Manganeso y Determinación de la Fórmula del Producto

A	B-i	B-ii	C-i	C-ii	Tarea 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(saliciliden)etilendiamina (salen) son 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 estados de oxidación elevados en elementos del bloque $3d$ es importante en esta química. En particular, compuestos de manganeso con estados de oxidación desde +2 hasta +5 se pueden obtener dependiendo de las condiciones de la reacción durante la preparación del complejo salen de manganeso. En este problema debes preparar un complejo salen de manganeso haciendo reaccionar (salen) H_2 con acetato de Mn(II) en etanol, en aire y en presencia de cloruro de litio. En estas condiciones, se puede obtener un complejo con fórmula (salen)MnCl $_x$, donde $x = 0, 1, 2,$ o 3 .

Tienes que: 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 valoración redox yodométrica. Para la valoración redox, dispondrás de una disolución 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 de benceno puede ser: H, COOH, o SO_3H .

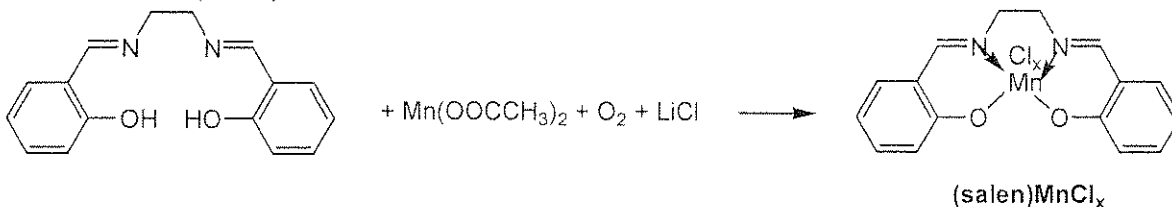
Por favor lee toda la descripción de este problema y planifica tu trabajo antes de empezar. Algunas de las operaciones deben ser realizadas en paralelo para poder completar tu trabajo en el tiempo previsto.

Nombre:

Código: ESP. -

Procedimiento:

A. Síntesis de (salen)MnCl_x



- 1) Coloca 2–3 cristales de (salen)H₂ en un vial para utilizarlo más tarde en el experimento de TLC.
- 2) Transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 mL toda la muestra pre-pesada de ~1.0 g de (salen)H₂ junto con el agitador magnético. Añade 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloca el matraz Erlenmeyer sobre la placa calefactora/agitadora. Caliéntalo con agitación constante hasta que el sólido se disuelva (normalmente, el compuesto se disuelve completamente cuando el etanol empieza a hervir). A continuación, baja la temperatura para mantener la mezcla cerca pero por debajo de su punto de ebullición. No dejes que la mezcla hierva, el cuello del matraz debe mantenerse frío. Si el matraz Erlenmeyer está muy caliente, usa un trozo de papel doblado para cogerlo.
- 4) Retira el matraz Erlenmeyer de la placa calefactora/agitadora y añade la muestra pre-pesada de ~1.9 g de Mn(OAc)₂·4H₂O. La mezcla cambiará a un color marrón oscuro. Coloca inmediatamente el matraz sobre la placa calefactora/agitadora y continúa calentando y agitando durante 15 min. La mezcla no debe hervir, de forma que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 5) Retira el matraz de la placa calefactora/agitadora y añade la disolución proporcionada de LiCl 1 M en etanol (12 mL, en exceso). Coloca nuevamente el matraz sobre la placa calefactora/agitadora y continúa calentando y agitando durante 10 min. La mezcla no debe hervir, de forma que el cuello del matraz se mantenga frío.
- 6) A continuación quita el matraz de la placa calefactora/agitadora, y colócalo en un baño de hielo para la cristalización del producto durante 30 min. Cada 5 min, rasca con la varilla de vidrio las paredes del matraz por la parte de adentro y bajo el nivel del líquido, para acelerar la cristalización de (salen)MnCl_x. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al enfriar la disolución o después de un periodo de unos 10-15 minutos.
- 7) Usa la línea de vacío localizada dentro de la campana (la válvula correspondiente está marcada “Vacuum”) y filtra a vacío el sólido cristalino formado utilizando el embudo Buchner y el matraz Kitasato proporcionado. Usa una pipeta de transferencia 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) durante 10-15 min para secar el producto.
- 8) Transfiere el producto sólido a un vial pre-pesado etiquetado como “Product”, luego determina y anota su masa, m_p , en el espacio proporcionado a continuación. Anota también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: (salen)H₂, m_S , y Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Coloca el vial rotulado con el producto dentro de una bolsa de plástico.

Nombre:

Código: **ESP**

Masa del vial vacío: _____ g

Masa del vial con el producto seco: _____ g

Masa del producto, m_p : _____ g

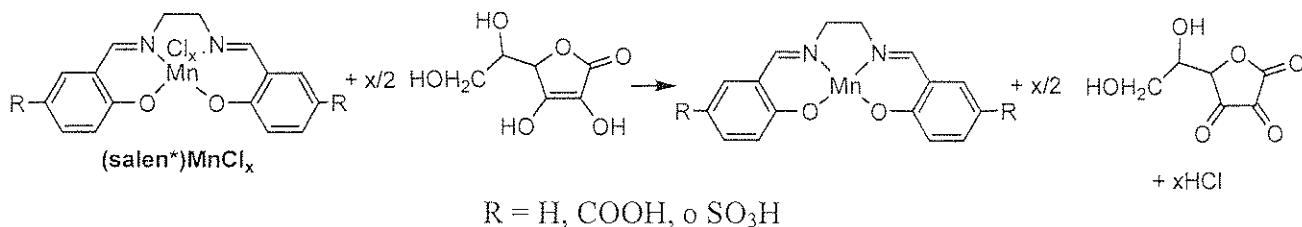
Masa del $(\text{salen})\text{H}_2$ especificada en la etiqueta del vial
(copia este dato de la etiqueta), m_S : _____ g

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

Nombre:

Código: ESP

B. Análisis volumétrico de la muestra de (salen*)MnCl_x que te han proporcionado



Uso de la pera de goma (propipeta)

- 1) Colocar la pera en la pipeta
- 2) Apretar firmemente la pera de goma
- 3) Para llenar la pipeta con la disolución, apretar el botón con la flecha hacia arriba
- 4) Para vaciar la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia abajo

Nota: Las pipetas y la bureta están listas para usarse y no necesitan ningún lavado.

- 1) Coloca 10.00 mL de la disolución de (salen*)MnCl_x que te han proporcionado en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta aforada.
- 2) Añade 5.00 mL de la disolución de ácido ascórbico, mézclala bien, y déjala en reposo durante 3-4 minutos.
- 3) Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O₂ valora la disolución inmediatamente con la disolución de KI₃ usando como indicador 5 gotas de la disolución de almidón al 1%. El color azul o verde-azulado del punto final de la valoración debe persistir por lo menos durante 30 segundos.
- 4) Si el tiempo lo permite, repite la valoración 1-2 veces para mejorar la precisión.
Escribe los resultado(s) de tu(s) valoraciones(es) en la siguiente tabla:

#	Lectura inicial del volumen de la disolución de KI ₃ en la bureta, mL	Lectura final del volumen de la disolución de KI ₃ en la bureta, mL	Volumen gastado de la disolución de KI ₃ , mL
1			
2			
3			

Nombre:

Código: **ESP**

i. Indica el volumen gastado (seleccionado o promedio) de la disolución de KI_3 en mL que vas a utilizar para los cálculos de la masa molar de $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

Volumen de la disolución de KI_3 que vas a utilizar en los cálculos: _____ mL

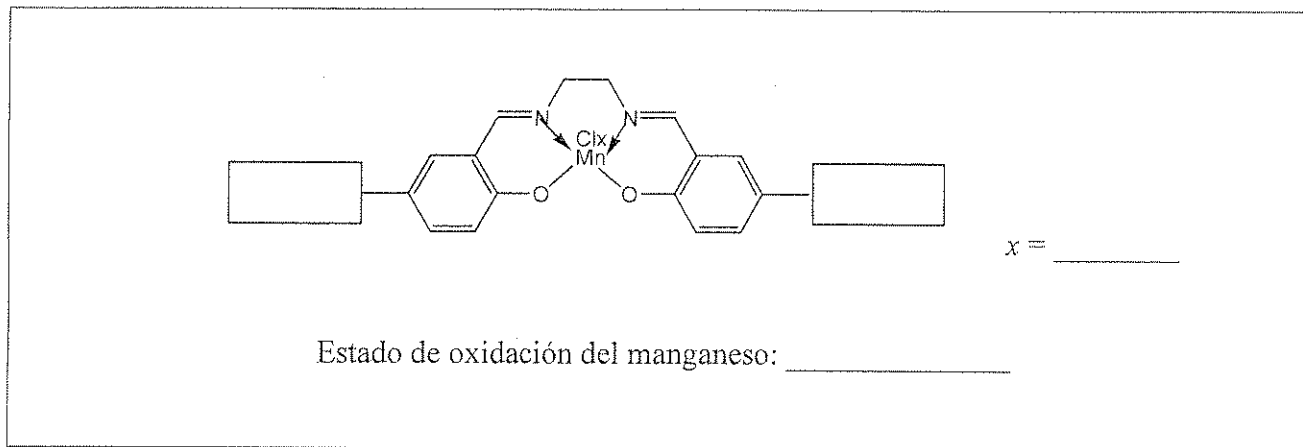
Concentración de $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$ (de la etiqueta de la botella): _____ mg/mL

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

Nombre:

Código: **ESP**

ii. A partir de los datos obtenidos en la valoración 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 ($R = H, COOH, SO_3H$). Escríbelos 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

Nombre:

Código: ESP ~

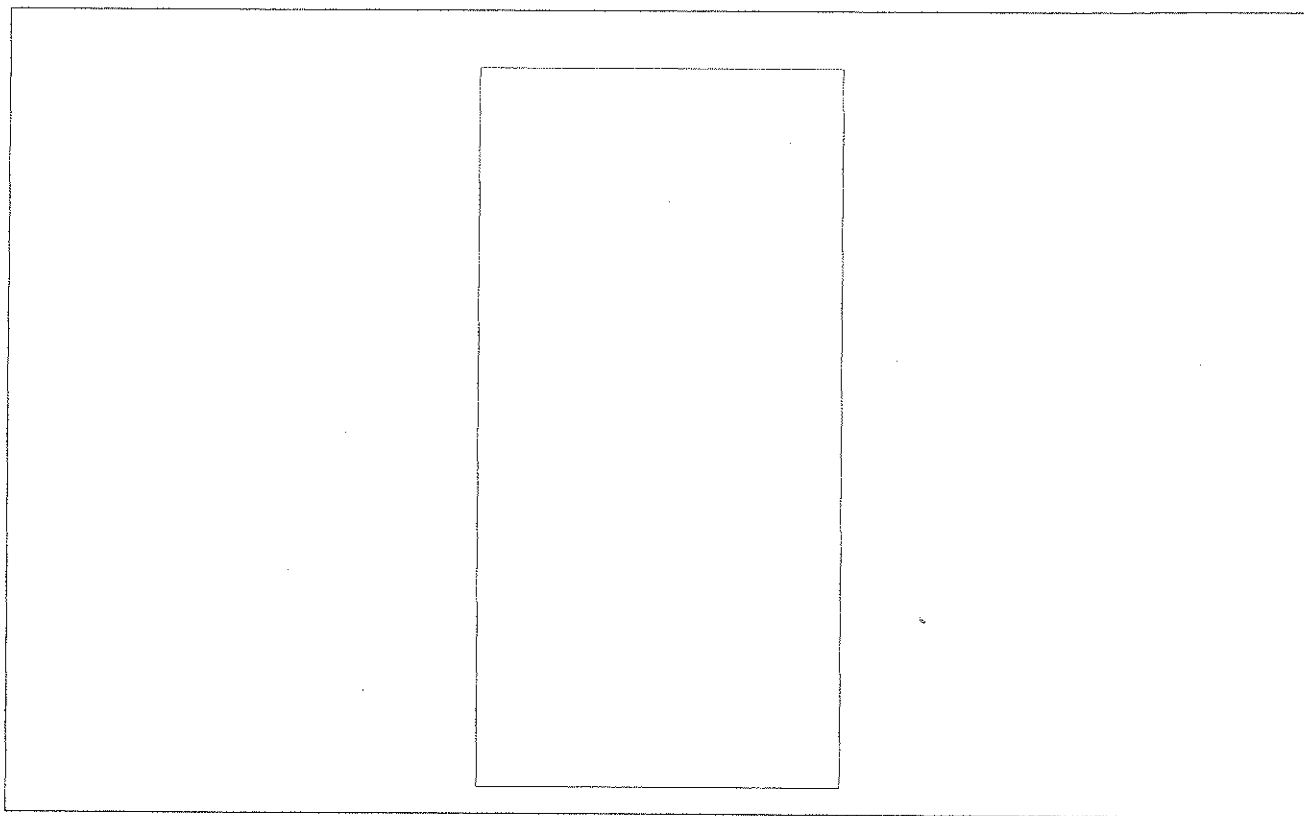
C. Caracterización del compuesto (salen)MnCl_x por TLC

- 1) Disuelve unos pocos cristales del (salen)MnCl_x preparado por ti con unas gotas de etanol absoluto, usando un vial pequeño y una pipeta de plástico para transferir el etanol.
- 2) Disuelve unos pocos cristales de (salen)H₂ con unas gotas de etanol absoluto, usando otro vial pequeño.
- 3) Si es necesario, corta la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC (las tijeras pueden solicitarse al asistente del laboratorio).
- 4) Dobla o corta un papel de filtro circular grande y colócalo en la cámara de manera que ocupe toda la altura de la misma. Esto es necesario para saturar la cámara con vapores de etanol. Añade etanol a la cámara hasta una altura de 3-4 mm, y asegúrate que todo el papel de filtro queda empapado. Tapa la cámara con el vidrio de reloj.
- 5) Marca el origen.
- 6) Deposita en la placa de TLC ambas disoluciones utilizando los capilares que te han suministrado.
- 7) Desarrolla la TLC en la cámara cromatográfica tapada con el vidrio de reloj durante 10-15 min.
- 8) Marca el frente del disolvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Seca la placa de TLC al aire y colócala de nuevo en la bolsa de plástico con cierre.
- 10) Calcula el R_f para los productos: (salen)H₂ y (salen)MnCl_x.

Nombre:

Código: ESP

i. Dibuja la placa de TLC en la hoja de respuestas:



ii. Determina y escribe 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 termines el trabajo:

- Deposita los residuos líquidos en el contenedor etiquetado como **Liquid Waste**.
- Deposita los viales usados en el contenedor etiquetado como **Broken Glass Disposal**.
- Deposita el material de vidrio usado en cada una de sus cajas "Kit #2", "Kit #3" y "Kit #4".