



Washington, D.C. • USA



Practical Examination

44th International
Chemistry Olympiad

July 24, 2012

United States
of America

Instrucciones (Problema 1)

- Este examen tiene **10** páginas para el Problema 1 y las hojas de respuesta.
- Usted tiene 15 minutos para leer el examen antes de comenzar los experimentos.
- Usted tiene **2 horas y 15 minutos** para completar la Problema 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 conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, espere en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. El siguiente item deben **permanecer en su mesa de trabajo**:

El examen con los problemas y respuestas (este examen)

- 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 prescripción, 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 oportunidad, 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.
- Los reactivos y el material de laboratorio serán **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de su examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para usted solo si lo requiere para clarificaciones.

Reactivos y Equipo (Problema 1)

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

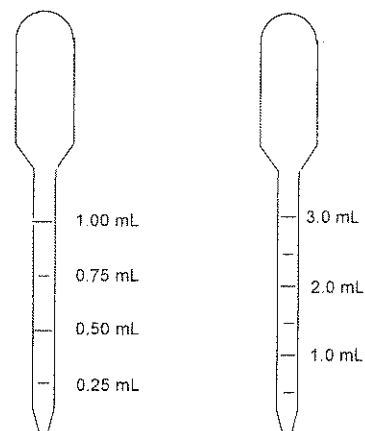
	Riesgo ⁺	Seguridad ⁺
~ 2 M HCl ,* solución en agua, 50 mL en una botella	R34, R37	S26, S45
~ 0.01 M KI₃ ,* solución en agua, 10 mL en una botella, etiquetada como "I ₂ ".		
Acetona, (CH₃) ₂ CO, M = 58.08 g mol ⁻¹ , densidad = 0.791 g mL ⁻¹ , 10.0 mL en un vial	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26
Acetona-d₆ , (CD ₃) ₂ CO, M = 64.12 g mol ⁻¹ , densidad = 0.872 g mL ⁻¹ , 3.0 mL en una ampolla de vidrio	R11, R36, R66, R67	S9, S16, S26

⁺ 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 1mL graduadas en intervalos de 0.25 mL (ver el dibujo de la derecha).
- Diez pipetas de transferencia de polietileno de 3 mL graduadas en intervalos de 0.50 mL (ver dibujo de la derecha).
- Un cronómetro digital.



Name:

Code: VEN

Riesgo y Seguridad (Práctica 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, lave inmediatamente con abundante agua y busque ayuda médica.

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

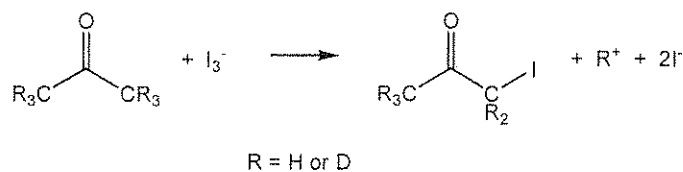
Problema 1**18% del total**

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

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

Los descubrimientos acerca de los mecanismos de las reacciones químicas conllevan a avances en catálisis y síntesis. Una de las herramientas más poderosas para validar mecanismos de reacción es realizar estudios cinéticos, porque las formas en las que la velocidad de reacción varía con las condiciones de reacción derivan directamente del mecanismo de reacción. Una segunda herramienta poderosa corresponde al estudio de moléculas sustituidas isotópicamente. Mientras que los isótopos imparten una reactividad similar, existen ligeras diferencias en las velocidades de reacción en función de la masa nuclear.

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



La reacción ocurre con la siguiente ley de rapidez

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

donde tanto la constante de velocidad k como los ordenes de reacción m , n y p , serán determinados por usted. Usted también comparará la reactividad de la acetona con la de la acetona- d_6 , donde los 6 átomos de hidrógeno (^1H) han sido reemplazados por deuterio (^2H , D), para determinar el efecto isotópico ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$) de la reacción. A partir de estos datos, usted hará inferencias acerca del mecanismo de esta reacción.

Por favor lea toda la descripción de este problema y planee su trabajo antes de empezar.

Procedimiento

La rapidez de reacción depende de la temperatura. Registre la temperatura del cuarto en el que usted está trabajando (pregunte al asistente de laboratorio):

°C

Instrucciones para el uso del cronómetro:

- (1) Presione la tecla [MODE] hasta que aparezca el ícono **COUNT UP** en la pantalla.
- (2) Para comenzar la medición del 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, previamente escogidos por usted, de las soluciones de ácido clorhídrico, agua destilada, y triyoduro de potasio (etiquetada como “I₂”) y añadalos al recipiente de reacción. Las concentraciones iniciales de los reactivos en las mezclas de reacción deberán estar en los rangos dados a continuación (usted puede no explorar completamente los rangos de concentración dados, pero sus valores 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, agregue el volumen escogido de acetona a la solución que contiene los otros reactivos, tape rápidamente el recipiente de reacción, inicie el cronómetro, agite vigorosamente el vial una vez, y luego colóquelo a un lado sobre un fondo blanco. Reporte los volúmenes de los reactivos que utilizados por usted en la tabla proporcionada en (a). Cuando monte y corra la reacción, no sostenga ni toque el vial por debajo del nivel del líquido contenido en él. El progreso de la reacción puede ser monitoreado visualmente observando la desaparición del color amarillo-marrón del ión triyoduro. Registre el tiempo requerido para la desaparición del color. Cuando la reacción termine, coloque el recipiente de reacción a un lado y manténgalo sellado de tal forma de que usted no se exponga a vapores de yodoacetona.

Name:

Code: VEN

Repita el experimento las veces deseadas con diferentes concentraciones de reactivos. Registre las concentraciones de los reactivos utilizadas por usted en las tablas proporcionadas en (c). *Pista: cambie una de las concentraciones a la vez.*

Una vez que usted haya estudiado la rapidez de reacción de la acetona, deberá examinar la rapidez de reacción para la acetona- d_6 . Note que mientras usted tiene una amplia cantidad de acetona, solo se le proporcionaran 3,0 mL de acetona- d_6 debido al alto costo del material marcado isotópicamente. Por lo tanto, si requiere un volumen adicional de acetona- d_6 será penalizado con un punto. **Cuando necesite utilizar este reactivo, levante su mano y el supervisor del laboratorio abrirá la ampolla sellada.** Las reacciones de los compuestos sustituidos con deuterio son generalmente más lentas que las de los compuestos sustituidos con hidrógeno. Por ende, se le aconseja utilizar condiciones de reacción que promuevan reacciones mas rapidas cuando trabaje con $(CD_3)_2CO$.

Cuando usted termine de trabajar:

- a) Vacíe la botella de agua y colóquela junto a todo el material que no hayas utilizado en la caja etiquetada "Kit#1".
- b) Coloque las pipetas usadas y los viales cerrados en el contenedor designado en la campana.
- c) Utilice el contenedor etiquetado "**Broken Glass Disposal**" para descartar todas las partes de la ampolla vacía.

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

Name:

Code: VEN

a. Reporte sus resultados para la acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, en la tabla presentada a continuación. *Usted puede no realizar ocho (8) experimentos.*

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

b. Reporte sus resultados para la acetona- d_6 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, en la tabla presentada a continuación. *Usted puede no realizar cuatro (4) experimentos.*

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

Name:

Code: VEN ~

c. Utilice las siguientes tablas para calcular las concentraciones y rapidez promedio de las reacciones estudiadas. Asuma que el volumen de cada mezcla de reacción es igual a la suma de los volúmenes de las soluciones que la constituyen. **Usted puede no utilizar todos sus experimentos para calcular k (partes e y f) pero debe indicar cual experimento o experimentos usted utilizara en sus cálculos marcando el recuadro apropiado en la columna de la derecha.**

(CH₃)₂CO:

Experimento #	Inicial [H ⁺], M	Inicial [I ₃ ⁻], M	Inicial [(CH ₃) ₂ CO], M	Rapidez promedio de desaparición del I ₃ ⁻ , M s ⁻¹	¿Experimento utilizado para los cálculos 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"/>

(CD₃)₂CO:

Experimento #	Inicial [H ⁺], M	Inicial [I ₃ ⁻], M	Inicial [(CH ₃) ₂ CO], M	Rapidez promedio de desaparición del I ₃ ⁻ , M s ⁻¹	¿Experimento utilizado para los cálculos de 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"/>

Name:

Code: VEN

d. Calcule el orden de reacción (número entero) 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. Calcule la constante de rapidez k_H para la reacción de la acetona, $(CH_3)_2CO$, e indique sus unidades.

$k_H =$

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

$k_D =$
$k_H/k_D =$

g. A partir de los datos cinéticos y del efecto isotópico usted puede obtener ciertas conclusiones acerca del mecanismo de la reacción. Abajo se muestra un mecanismo razonable para la reacción de yodación de la acetona. Una de las reacciones es el paso determinante de la velocidad de reacción (R.D.S. por sus siglas en inglés “rate-determining step”), mientras que los demás pasos alcanzan equilibrio rápidamente y favorecen fuertemente a los reactivos.

Para cada paso del mecanismo, coloca esta marca (✓) en la casilla de la primera columna de la tabla a continuación, si tu *ley de velocidad determinada experimentalmente* (parte d) es **consistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad. Coloca una **X** si tu *ley de velocidad determinada experimentalmente* **NO es consistente** con que ese paso sea el determinante de la velocidad. En la segunda columna, coloca esta marca (✓) en la casilla si tu *efecto isotópico determinado experimentalmente* (parte f) es **consistente** con que ese paso sea determinante de la velocidad y una **X** si **NO es consistente** con que ese paso sea 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 (Problema 2)

- Este examen tiene **13 páginas** para el Problema 2 y las hojas de respuesta.
- Usted tiene **15 minutos** para leer el examen antes de comenzar los experimentos.
- Usted tiene **2 horas y 45 minutos** para completar la **Problema 2**.
- 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 conducirá a la anulación de su examen práctico. Luego de que se haya dado la **orden de FIN, espere en su espacio de laboratorio**. Un supervisor revisará su espacio de laboratorio. los siguientes items deben **permanecer en su mesa de trabajo**:

El problema/hojas de respuestas (este examen)

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

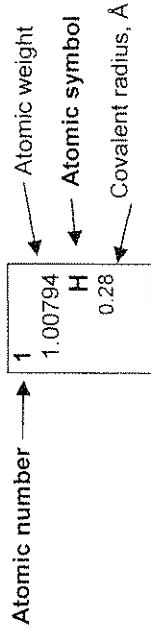
El vial etiquetado "Product"

- Debes seguir las **normas de seguridad** que aparecen en las normas de la IChO. Mientras estás en el laboratorio debes llevar puestas las **gafas de seguridad** o tus propias gafas si te dan permiso. Utiliza siempre la **propipeta** para llenar las pipetas. Puedes usar **guantes** cuando manejes productos químicos.
- Usted recibirá solo **UNA ADVERTENCIA** por parte del supervisor de laboratorio si viola las reglas de seguridad. En la segunda oportunidad, 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 la ampolla.
- Los reactivos y el material de laboratorio serán **reemplazados** sin penalización solo para el primer incidente. Cada incidente adicional resultará en la **pérdida de 1 punto** de los 40 puntos de su examen práctico.
- La versión oficial en inglés de este examen estará disponible para usted solo si lo requiere para clarificaciones.

Name: _____

Code: VEN

1	1.00794 H 0.28	2	4	9.01218 Be	12	20	38	85.4678 Rb	55	132.905 Cs	87	(223.02) Fr	13	10.811 B 0.89	14	12.011 C 0.77	15	14.0067 N 0.70	16	15.9994 O 0.66	17	18.9984 F 0.64	18	20.1797 Ne 1.50	19	39.0983 K	37	85.4678 Rb	55	132.905 Cs	87	(223.02) Fr	109	226.03 Ra 2.25	118	(294) Uuo		
2	6.941 Li	11	22	44.9559 Sc	39	88.9059 Y	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	116	(292) Lv	5	26.9815 Al 1.17	13	28.0855 Si 1.17	14	30.9738 P 1.10	15	32.066 S 1.04	16	35.4527 Cl 0.99	17	39.948 Ar 1.80	3	21	44.9559 Sc	39	88.9059 Y	56	137.327 Ba	88	(226.03) Ra 2.25	116	(292) Lv	118	(294) Uuo	
3	22.9898 Na	10	21	44.9559 Sc	40	91.224 Zr	72	178.49 Hf	104	(261.11) Rf	138	(294) Uus	6	10.811 B 0.89	14	12.011 C 0.77	15	14.0067 N 0.70	16	15.9994 O 0.66	17	18.9984 F 0.64	18	20.1797 Ne 1.50	4	20	40.078 Ca	38	87.62 Sr	54	131.29 Xe	86	(222.02) Rn	118	(294) Uuo			
4	39.0983 K	9	20	40.078 Ca	41	92.9064 Nb	73	180.948 Ta	105	(262.11) Db	139	(295) Uup	7	14.0067 N 0.70	15	14.0067 N 0.70	16	15.9994 O 0.66	17	18.9984 F 0.64	18	20.1797 Ne 1.50	19	39.0983 K	5	10.811 B 0.89	13	26.9815 Al 1.17	31	69.723 Ga	49	114.818 In	81	204.383 Tl	113	(284) Uut	118	(294) Uuo
5	85.4678 Rb	8	19	39.0983 K	42	95.94 Mo	74	183.84 W	106	(263.12) Sg	140	(296) Uuq	8	15.9994 O 0.66	16	32.066 S 1.04	17	35.4527 Cl 0.99	18	39.948 Ar 1.80	19	44.9559 Sc	20	40.078 Ca	6	12.011 C 0.77	14	28.0855 Si 1.17	32	72.61 Ge	50	118.710 Sn	82	207.2 Pb	114	(289) Fl	118	(294) Uuo
6	132.905 Cs	7	18	38.9637 Ar	43	97.905 Tc	75	186.207 Re	107	(262.12) Bh	141	(297) Uur	9	18.9984 F 0.64	17	35.4527 Cl 0.99	18	39.948 Ar 1.80	19	44.9559 Sc	20	40.078 Ca	21	44.9559 Sc	7	14.0067 N 0.70	15	14.0067 N 0.70	33	74.9216 As	51	121.760 Sb	83	208.980 Bi	115	(288) Uup	118	(294) Uuo
7	(223.02) Fr	6	17	36.9661 Cl	44	101.07 Ru	76	190.23 Os	108	(265) Hs	142	(298) Uuq	10	20.1797 Ne 1.50	18	39.948 Ar 1.80	19	44.9559 Sc	20	40.078 Ca	21	44.9559 Sc	22	44.9559 Sc	8	15.9994 O 0.66	16	32.066 S 1.04	34	78.96 Se	52	127.60 Te	84	(208.98) Po	116	(292) Lv	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	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 1.88	90	232.038 Th 1.80	91	231.036 Pa 1.56	92	238.029 U 1.38	93	(237.05) Np	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	101	(258.10) Md	102	(259.1) No	103	(260.1) Lr

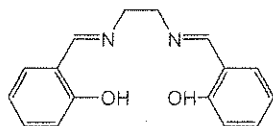
Reactivos químicos (Problema 2)

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

	Riesgo ⁺	Seguridad ⁺
(salen)H ₂ , ^a ~1.0 g ^b en un vial	R36/37/38	S26 S28A S37 S37/39 S45
Mn(OOCCH ₃) ₂ 4H ₂ O, ~1.9 g ^b en un vial	R36/37/38 R62 R63	S26 S37/39
Disolución de cloruro de litio , LiCl, 1M solución en etanol, 12 mL en una botella	R11 R36/38	S9 S16 S26
Etanol , 70 mL en una botella	R11	S7 S16
Acetona, (CH ₃) ₂ CO, 100 mL en una botella	R11 R36 R66 R67	S9 S16 S26
(salen*)MnCl _x , ^c ~32 mL de ~3.5 mg/mL ^b disolución en una botella		
KI ₃ , ~0.010 M disolución en agua, ^b 50 mL en una botella, etiquetada "I ₂ ".		
Acido 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 sílica gel en una bolsa plástica con cierre hermético		

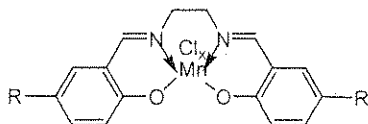
⁺ Ver la página 15 para la definición de las etiquetas de riesgo y seguridad.

^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):



Equipos**De uso común: Balanza**

- Dos **soportes universales** con **pinzas para buretas** ubicados dentro de la capilla de extracción de gases rotulado con su código.
- Una **plancha de calentamiento/agitador**
- Una regla de **300 mm**
- Un **lápiz**

Kit #2:

- Dos **Matraces de Erlenmeyer de 250 mL** (uno para la síntesis, uno para la recristalización)
- Un **cilindro graduado** de 50 mL
- Un **agitador magnético** de 20 mm
- Un **embudo Buchner**
- **Papeles de filtro** circulares para filtración y para la cámara de cromatografía TLC
- Un **matraz de filtración al vacío de 125 mL**
- Un **adaptador de hule** para el Buchner
- Un **baño plástico** para hielo de 0,5 L
- Un **agitador de vidrio**
- Dos pipetas de transferencia plásticas de 1 mL (ver el dibujo de la derecha)
- Una **espátula** plástica
- Un **vial con tapa** de 4 mL etiquetado como "Producto" para la reacción

**Kit #3:**

- Tres **viales pequeños con tapa rosca** (para las disoluciones de cromatografía TLC)
- Diez **tubos capilares** (100 mm) para las aplicaciones sobre las placas TLC
- Un **vidrio de reloj** (para la cámara de TLC)
- Un **beaker de 250 mL** que ser usado como cámara de TLC

Kit #4:

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

Frases de Riesgo y Seguridad (Problema 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, lave inmediatamente con agua y busque asistencia médica.

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

S37 Usar guantes de protección adecuados.

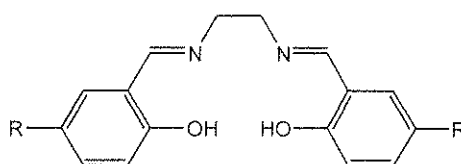
S37/39 Usar guantes de protección y protección en cara/ojos.

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

Problema 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	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_2 , R = H

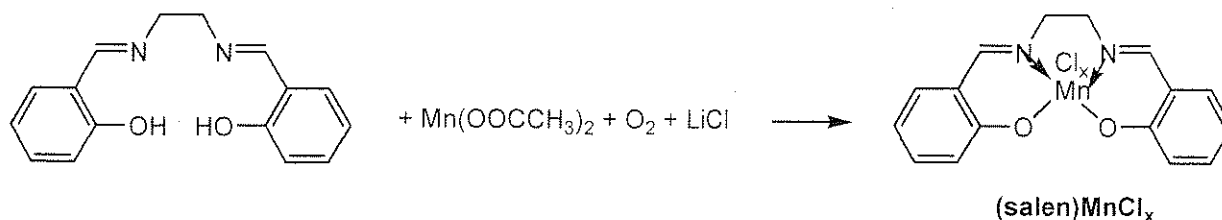
(salen*), R = H, COOH, or SO_3H

La habilidad del ligando salen para estabilizar altos estados de oxidación en elementos del bloque $3d$ es importante en esta química. En particular, 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 este problema usted debe preparar un complejo salen de manganeso reaccionando (salen) H_2 con acetato de Mn(II) en etanol, 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 puede ser H, COOH, o SO_3H .

Por favor lea toda la descripción de este problema y planifique su trabajo antes de empezar.

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

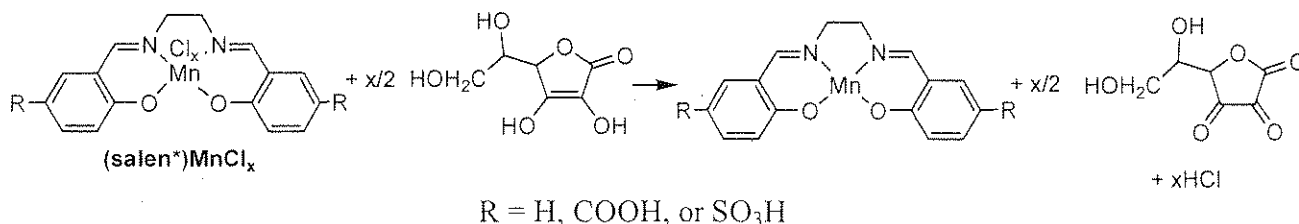
Procedimiento:**A. Síntesis de (salen)MnCl_x**

- 1) Coloque 2-3 cristales de (salen)H₂ en un vial para ser utilizados en el experimento de TLC.
- 2) Transfiera a un matraz Erlenmeyer de 250 mL la muestra de (salen)H₂ que se le proporcione junto con agitador magnético (la muestra ha sido pre-pesada ~1,0 g). Combine los reactivos con 35 mL de etanol absoluto.
- 3) Coloque el matraz sobre la plancha de calentamiento/agitador. Caliente su contenido bajo constante agitación hasta que el sólido se disuelva (usualmente, la disolución se completa cuando el etanol esta apunto de ebullicir). Luego, baje la temperatura para mantener la mezcla cercana pero por debajo de su punto de ebullición. No deje que la mezcla ebulle para que el cuello del matraz se mantenga frio. Si el matraz está muy caliente para ser agarrado con sus manos, utilice papel absorbente para sostenerlo.
- 4) Remueva el matraz de la plancha y añada a su contenido la muestra pre-pesada (~1,9 g) de Mn(OAc)₂·4H₂O. La mezcla se tornara a un color marrón oscuro. Coloque el matraz sobre la plancha inmediatamente y continúe calentando y agitando por 15 min. No ebulle la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frio.
- 5) Remueva 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 ebulle la mezcla para que el cuello del matraz se mantenga frio.
- 6) Al transcurrir el tiempo indicado remueva el matraz de la plancha, y colóquelo en un baño de hielo para la cristalización del producto por 30 min. Cada 5 min, raspe levemente las paredes del matraz por adentro y bajo el nivel del liquido con la vara de vidrio para acelerar la cristalización de (salen)MnCl_x. Los primeros cristales pueden aparecer inmediatamente al 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 valvula correspondiente está marcada "Vacuum") y filtre bajo vacío el sólido cristalino formado utilizando el embudo Buchner y matraz de filtración proporcionado. Use 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 déjelo en el filtro (bajo vacío) por 10-15 min para secar al aire libre.
- 8) Transfiera el producto sólido a un vial pre-pesado marcado "Product", luego determine y reporte su masa, m_p , en el espacio proporcionado a continuación. Reporte también la masa de los siguientes reactivos utilizados en la síntesis: (salen)H₂, m_S , and Mn(OOCCH₃)₂·4H₂O, m_{Mn} .
- 9) Coloque el vial con el producto dentro de una bolsa ziplock.

Name:

Code: VEN.

Masa del vial:	_____ g
Masa del vial con su producto seco:	_____ g
Masa del producto, m_p :	_____ g
Masa del (salen) H_2 especificada en la etiqueta del vial, m_S :	_____ g
Masa del $Mn(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ especificada en la etiqueta del vial, m_{Mn} :	_____ g

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

- Colocar la propipeta en la pipeta
- Apretar firmemente la propipeta
- Para tomar la solución con la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia arriba
- Para vertir la solución de la pipeta, apretar el botón con la flecha hacia abajo

Nota: Las pipetas y la bureta está lista para ser utilizada y no necesitan acondicionarse.

- Agregue 10,00 mL de la solución de (salen*)MnCl_x dada en un matraz Erlenmeyer de 125 mL usando la pipeta volumétrica.
- Agregue 5,00 mL de la solución de ácido ascórbico y mezclar bien. Dejar reaccionar en reposo por 3-4 minutos.
- Para evitar la oxidación del ácido ascórbico con O₂ titular la solución inmediatamente con la solución de KI₃ 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.
- Si el tiempo lo permite, repetir la titulación 1-2 veces para mejorar la precisión en su determinación.

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

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

Name:

Code: VEN.

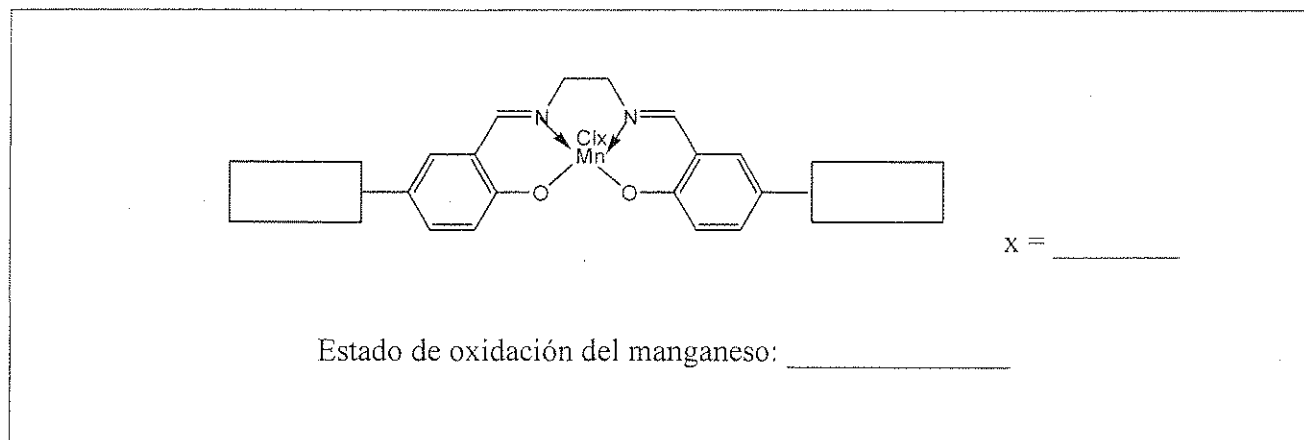
i. Indicar el volumen consumido (seleccionado o promediado) de la solución de KI_3 en mL que usará para los cálculos de masa molar del $(\text{salen}^*)\text{MnCl}_x$:

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

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

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

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



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

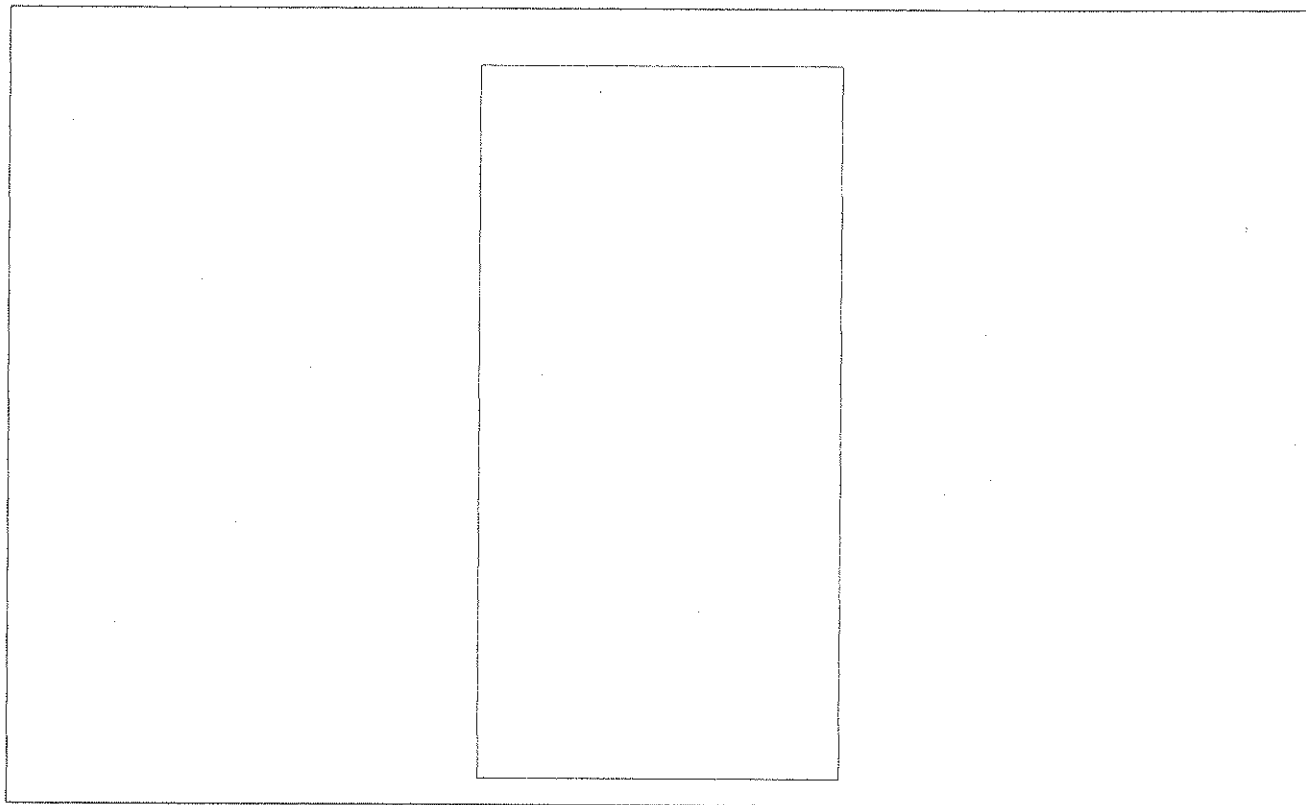
C. Caracterización de (salen)MnCl_x por TLC

- 1) Disolver unos pocos cristales del (salen)MnCl_x que preparó con unas gotas de etanol absoluto, usando un vial pequeño y una pipeta de plástico para transferir el etanol.
- 2) Disolver unos pocos cristales de (salen)H₂ con unas gotas de etanol absoluto, usando otro vial pequeño.
- 3) Si es necesario, cortar la placa de TLC a la altura adecuada para la cámara de TLC (las tijeras pueden solicitarse al asistente del laboratorio).
- 4) Doblar o cortar un papel de filtro circular grande y colocarlo en la cámara de manera de ocupar toda la altura de la misma. Esto se requiere para saturar la cámara en vapores de etanol. Agregar etanol a la cámara hasta 3-4 mm de altura, asegurándose de empapar el papel de filtro. Tapar la cámara con el vidrio de reloj.
- 5) Marcar el origen.
- 6) Sembrar en la placa de TLC ambas soluciones utilizando los capilares que se suministran.
- 7) Correr la TLC con la cámara tapada con el vidrio de reloj durante 10-15 min (o el tiempo que considere necesario).
- 8) Marcar el frente del solvente así como los puntos coloreados en la placa de TLC usando un lápiz.
- 9) Secar la placa de TLC al aire y colocarla de vuelta en la bolsa con cierre.
- 10) Calcular el R_f para (salen)H₂ y (salen)MnCl_x.

Name:

Code: VEN

i. Dibuja tus resultados de la placa cromatográfica (TLC) en tu hoja de respuesta



ii. Determina y registra 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 hayas terminado tu trabajo:

- Coloca los residuos líquidos en el contenedor marcado como **Liquid Waste**.
- Coloca los viales 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".