

40th Olimpiada
Internacional de
Química

Problemas Teóricos

PERÚ

17 Julio, 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Escriba su nombre y código en cada página.
- Usted tiene 5 horas para trabajar los problemas. Comience solamente cuando se da la orden START.
- Use solamente lapicero y calculadora dados a Usted.
- Todos los resultados deben estar escritos en los recuadros asignados. Cualquier cosa escrita fuera de los recuadros no será calificada. Si es necesario escribir en borrador, hágalo al reverso de las hojas.
- Escriba cálculos relevantes en los recuadros apropiados cuando es necesario. Si Usted indica **solo** resultados correctos finales en los problemas complejos, no recibirá ningún puntaje.
- Cuando Usted termine el examen, debe colocar sus papeles en el sobre suministrado. No cierre el sobre.
- Usted debe detener su trabajo inmediatamente cuando se dará la orden STOP. Un retraso de 3 minutos en cumplir la orden conducirá a la anulación de su examen.
- No abandone su sitio hasta que sera permitido por los supervisores.
- Este examen contiene 26 páginas.
- La version oficial de este examen en idioma ingles podrá ser solicitada por Usted solamente para aclaraciones.

Constantes y Fórmulas

Avogadro constant: $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Ideal gas equation: $pV = nRT$

Gas constant: $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Gibbs energy: $G = H - TS$

Faraday constant: $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$

Planck constant: $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ Nernst equation: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Speed of light: $c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Zero of the Celsius scale: 273.15 K Lambert-Beer law: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

En el cálculo de las constantes de equilibrio, todas las concentraciones están referenciadas a la concentración estándar de 1 mol/L . Considere los gases como ideales a través de todo el examen.

Tabla Periódica con masas atómicas relativas

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Nombre:

Código: PER-

Problema 1

6% del total

1a	1b	1c	1d	Problema 1
4	2	8	8	22

La etiqueta de una botella que contiene una disolución acuosa diluida de un ácido, quedó dañada. Sólo puede leerse el dato de su concentración. Utilizando un pH-metro mostró que la concentración de hidrógeno coincidía con el dato de la etiqueta.

- a) Escribe la fórmula de cuatro ácidos que podrían estar presentes en la solución si el pH cambió una unidad después de diluirlo 10 veces.

--	--	--	--

- b) ¿Es posible que la solución diluida contenga ácido sulfúrico?

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1.99$

Sí No

En caso afirmativo, calcula el pH (o al menos trata de estimar su valor) y muestra los cálculos.

<p>pH:</p>

Nombre:

Código: PER-

c) ¿Es posible que la solución contenga ácido acético?

Ácido acético: $pK_a = 4.76$

Sí No

En caso afirmativo, calcula el pH (o al menos trata de estimar su valor) y muestra los cálculos.

pH:

Nombre:

Código: PER-

d) ¿Es posible que la solución contenga EDTA? (ácido etilendiamintetraacético)? Debe utilizar aproximaciones razonables.

EDTA: $pK_{a1} = 1.70$, $pK_{a2} = 2.60$, $pK_{a3} = 6.30$, $pK_{a4} = 10.60$

Yes No

En caso afirmativo calcula su concentración.

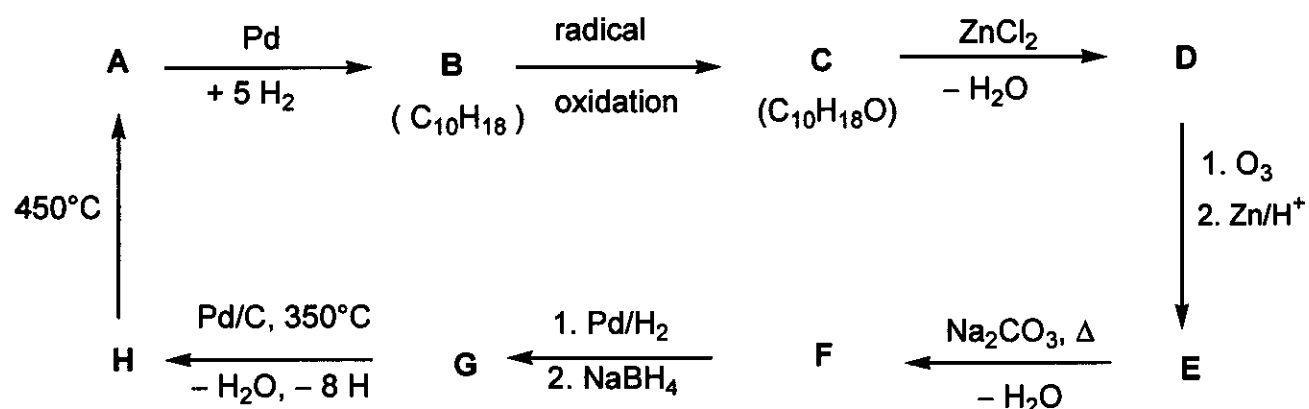
EDTA:

Problema 2

7% del total

Problema 2
18

Determine la estructura de los compuestos de la serie A-H (no se requiere la estereoquímica), basándose en la información que se da en el siguiente esquema de reacciones:



Pistas:

- A es un hidrocarburo aromático bien conocido.
- La solución de C en hexano reacciona con el sodio (se observa la eliminación de una sustancia gaseosa), pero C no reacciona con el ácido crómico.
- La espectroscopía de ^{13}C RMN muestra que D y E contienen solo dos tipos de grupos CH_2 .
- Cuando una solución de E es calentada con el carbonato de sodio, primero se forma un intermedio inestable, que se deshidrata produciendo F.

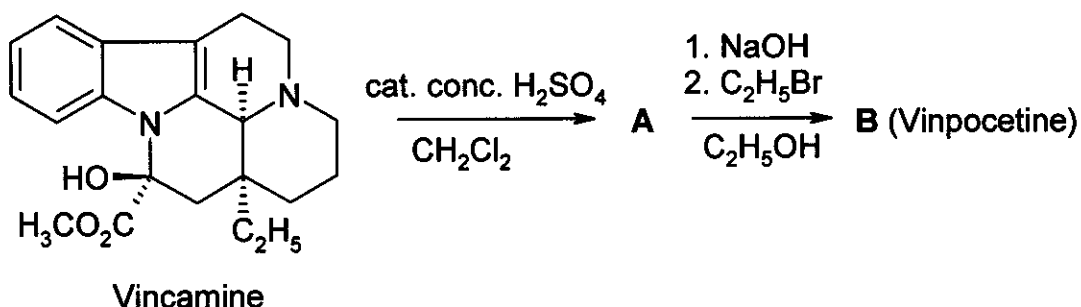
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% del total

3a	3b	3c	Problema 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) es una de las drogas más vendidas, desarrollada en Hungría. Su preparación parte de un precursor natural, la (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que es aislada de la planta VINE, *vinca minor*. La transformación de la (+)-vincamine a vinpocetine se lleva a cabo en dos pasos como se muestra a continuación:



Todos los compuestos (del A al F) son enantioméricamente puros.

- La composición elemental de A es: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B tiene otros 3 estereoisómeros.

a) Proponga las estructuras para el intermediario (A) y para la vinpocetine (B).

A	B
---	---

El estudio metabólico de las drogas forma parte fundamental de su documentación. Hay cuatro metabolitos principales, cada uno formado a partir de la vinpocetine (B): C y D se forman o bien en la reacción de hidrólisis o en la de hidratación, mientras que E y F son productos de la oxidación.

Nombre:

Código: PER-

Pistas:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el orden $C \gg E \gg D$. F no tiene ningún hidrógeno ácido.
- C y E tienen cada uno 3 estereoisómeros, mientras que D y F tienen otros 7 estereoisómeros cada uno.
- F es un zwitterion pentacíclico y tiene la misma composición elemental que E: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- La formación de E a partir de B sigue un comportamiento electrofílico.
- La formación de D a partir de B es regio- y estereoselectiva.

b) Proponga una *posible* estructura para cada uno de los metabolitos C, D, E y F

C	D
E	F

c) Dibuje una estructura de resonancia de B que explique la formación regioselectiva de D y la ausencia del otro regioisómero en particular.

Problema 4

6% del total

4a	4b	4c	4d	4e	Problema 4
6	2	6	8	6	28

La principal transformación que sufren los oxiranos (epóxidos) es la apertura del anillo. Esta reacción se puede llevar a cabo de diversas maneras.

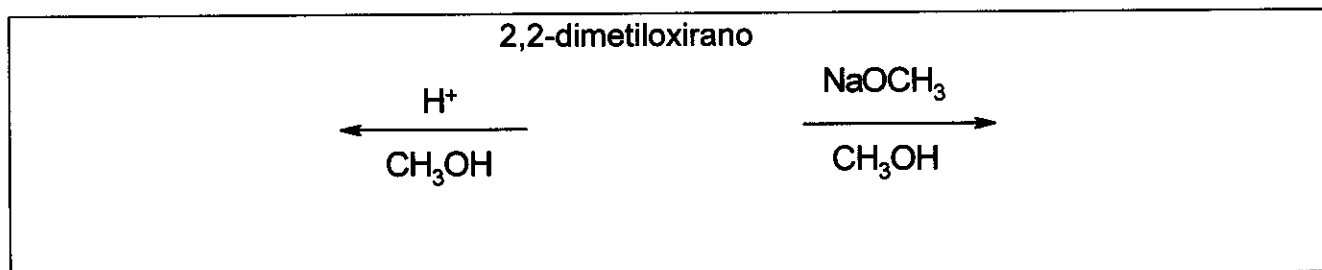
Bajo condiciones de catálisis ácida, las reacciones ocurren a través de especies de tipo catiónico (iones de tipo carbonio). Para epóxidos sustituidos, la dirección de la apertura del anillo (el enlace C-O que se rompe), depende de la estabilidad del intermediario. A mayor estabilidad del intermediario iónico, más probable será su formación. Ahora bien, un intermediario carbonio abierto (de estructura planar) se formará sólo si es terciario, bencílico o alílico.

En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C-O menos impedido estéricamente.

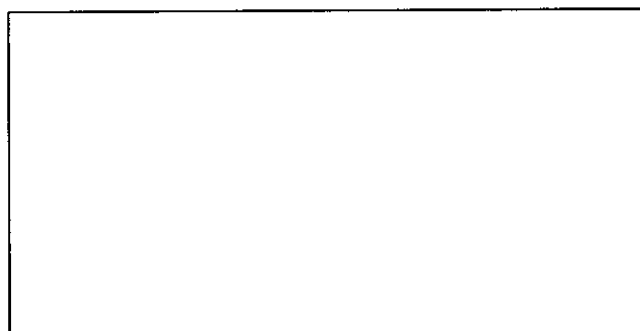
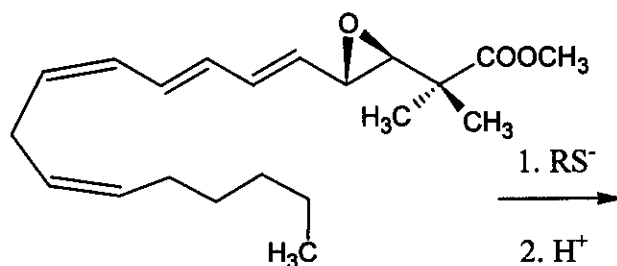
Tenga presente la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Use **solamente** los símbolos \blacktriangleleft \cdots --- para describir la estereoquímica cuando sea necesario.

- a) Dibuje la estructura del 2,2-dimetiloxirano (1,2-epoxi-2-metilpropano) y de los productos predominantes que se forman por reacción con metanol a baja temperatura, catalizado por:

- (i) ácido sulfúrico
(ii) NaOCH_3 .



- b) Dibuje la estructura del producto predominante cuando se abre el epóxido del siguiente leucotrieno con un tiolato (RS^-).



Nombre:

Código: PER-

También pueden usarse algunos aluminosilicatos **ácidos** porosos para catalizar la transformación de oxiranos de alquilo. Además de la apertura del anillo, se observa que la principal reacción es la dimerización cíclica, que produce principalmente derivados de 1,4-dioxano (anillos saturados de 6 miembros con dos átomos de oxígeno en posiciones 1,4).

- c) Dibuje la(s) estructura(s) de (los) 1,4-dioxano derivado(s) más probable(s) (productos) cuando el compuesto de partida es (S)-2-metiloxirano ((S)-1,2-epoxipropano). Dibuje también la estructura del reactivo.

(S)-2-metiloxirano

producto

- d) Dibuja la(s) estructura(s) de(los) 1,4-dioxano(s) sustituido(s) cuando el epóxido reaccionante es (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano ((R)-2-etil-2-metiloxirano). Dibuja también la estructura del reactivo.

(R)-1,2-epoxi-2-metilbutano:

- e) Dibuja la(s) estructura(s) de (los) 1,4-dioxano(s) sustituidos cuando la reacción se lleva a cabo con el racémico 1,2-epoxi-2-metilbutano (2-etil-2-metiloxirano).

Problema 5**7% del total**

5a	5b	Problema 5
67	33	100

A y **B** son dos sustancias blancas cristalinas. Ambas son muy solubles en agua y pueden calentarse moderadamente (hasta 200 °C) sin que se observen cambios, pero ambas se descomponen a temperaturas más altas. Si se añade una disolución acuosa de 20.00 g de **A** (que es ligeramente básica, $\text{pH} \approx 8.5-9$) a una disolución acuosa de 11.52 g de **B** (que es ligeramente ácida, $\text{pH} \approx 4.5-5$), se forma un precipitado blanco **C** que pesa 20.35 g después de haberlo filtrado, lavado y secado. El filtrado es una disolución prácticamente neutra que reacciona con una disolución de KI en medio ácido apareciendo un color marrón. Por otra parte, si se hierve el filtrado, se evapora sin que aparezca ningún residuo.

Si se calienta fuertemente **A** en ausencia de aire, se obtiene un sólido blanco **D**. La reacción de **D** con agua es exotérmica y la disolución resultante es incolora. Si esta disolución se guarda en un recipiente abierto, precipita lentamente un sólido blanco **E** y se obtiene agua pura. El sólido **D** también se transforma en **E** si se le deja mucho tiempo expuesto al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, si se calienta **D** en aire a 500 °C, se obtiene una sustancia blanca distinta **F**, que apenas se disuelve en agua y cuya masa es sólo el 85.8 % de la masa de **E** formada a partir de la misma cantidad de **D**. **F** da un color marrón cuando reacciona con una disolución de KI en medio ácido.

E puede volver a convertirse en **D**, pero para ello se requiere ignición por encima de 1400 °C. Por reacción de las disoluciones acuosas de **B** y **D** se forma el precipitado **C**; la reacción está acompañada por la aparición de un olor característico

a) Escribe las fórmulas de las sustancias **A - F**

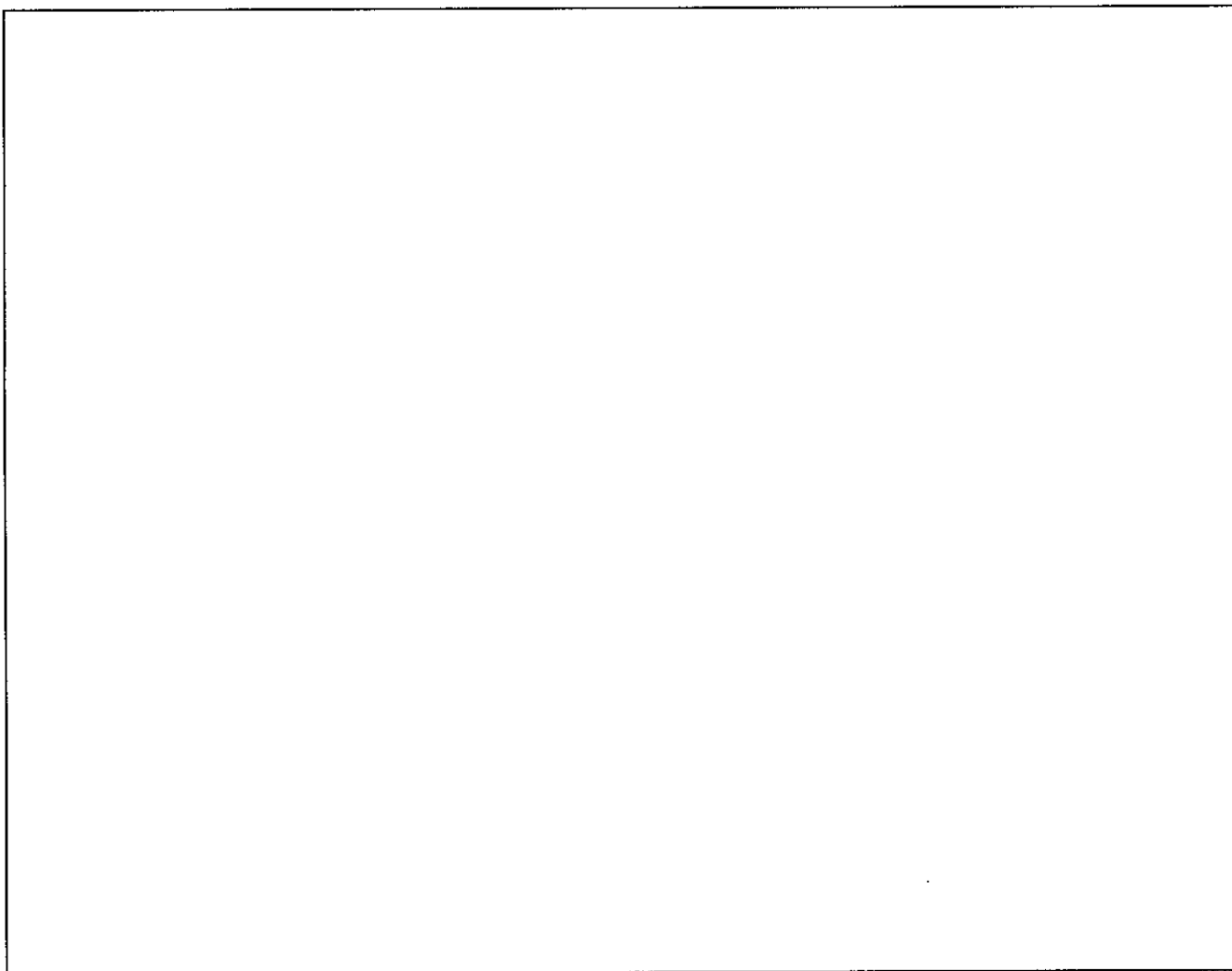
A	B	C
D	E	F

b) Escribe las ecuaciones ajustadas de todas las reacciones mencionadas. (No se pide la ecuación de la descomposición térmica de **B**.)

Ecuaciones:

Nombre:

Código: PER-



Problema 6**7% del total**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	problema 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Cuando el gas cloro burbujea a través del agua, que se encuentra a una temperatura cercana a su punto de congelación, se observa la precipitación de un sólido verdoso escamoso. Se forman precipitados similares con otros gases como metano y gases nobles. Estos materiales presentan interés debido que en la naturaleza existen enormes cantidades de así llamados hidratos de metano (comparadas con la cantidad de los depósitos del gas natural).

Estos precipitados todos poseen estructuras similares. Las moléculas de agua forman estructuras de puentes de hidrógeno precisamente por encima del punto de congelación. Las moléculas del gas estabilizan esta estructura llenando grandes cavidades en la estructura de agua y formando clatratos.

Los cristales de los clatratos de cloro y de metano poseen una misma estructura. Su característica principal es la geometría del dodecaedro formado por 20 moléculas de agua. La celda unitaria del cristal podría ser un arreglo cúbico centrado en cuerpo, construido por estos dodecaedros que tienen una forma casi esférica. Los dodecaedros están conectados mediante moléculas de agua adicionales localizadas en las caras de la celda unitaria. Se pueden encontrar dos moléculas de agua en cada cara de la celda unitaria. La celda unitaria posee una dimensión en el corte de 1,182 nm.

Hay dos tipos de cavidades en esta estructura. Una es el espacio interno en la dodecaedra (**A**). Hay otros tipos de espacios vacíos (**B**), y hay 6 de estos por cada celda unitaria.

a) ¿Cuántas cavidades del tipo **A** se encuentran en una celda unitaria?

b) ¿Cuántas moléculas de agua están presentes en una celda unitaria?

c) Si todas las cavidades contienen una molécula huésped, ¿Qué relación hay entre el número de moléculas de agua y el número de moléculas de huésped?

d) El hidrato de metano se forma teniendo la misma estructura en c), a temperaturas entre 0-10 °C. ¿Cuál es la densidad del clatrato?

Nombre:

Código: PER-

Densidad:

- e) La densidad del hidrato de cloro es 1.26 g/cm^3 . ¿Cuál es la relación entre el número de moléculas de agua y de huésped en el cristal?

Relación:

¿Qué cavidades probablemente se llenarían en un cristal perfecto del hidrato de cloro? Marque una o más respuestas.

- Algunas de A Algunas de B Todas de A Todas de B

El radio covalente refleja las distancias atómicas cuando los átomos están unidos covalentemente. Los radios de los átomos no enlazados covalentemente o radios de van der Waals reflejan una medida de los tamaños atómicos (modelo de esferas duras).

Átomo	Radio covalente (pm)	Radio no covalente (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Nombre:

Código: PER-

f) Con base a los radios covalentes y no covalentes de estos átomos estime los límites inferior y superior del radio promedio de las cavidades donde es posible. Muestre su razonamiento.

$\langle r(\text{A}) \rangle$ $\langle r(\text{B}) \rangle$

Considere los siguientes procesos:



g) ¿Cuáles son los signos de los siguientes propiedades molares en referencia a estas reacciones en la dirección dada a 4 °C? Marque con -, 0, +.

	signo
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Problema 7**8% del total**

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Problema 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

El ion ditionato ($S_2O_6^{2-}$) es un ion inorgánico bastante inerte. Se puede preparar mediante el continuo burbujeo de dióxido de azufre en agua enfriada con hielo, al que es añadido el dióxido de manganeso en pequeñas cantidades. En estas condiciones se forman los iones ditionato y sulfato (SO_4^{2-}).

a) Escriba la ecuación química balanceada para estas dos reacciones.

Después de que la reacción se complete, se añade a la mezcla de reacción el $Ba(OH)_2$ hasta que se precipiten completamente los iones sulfato. Luego se adiciona el Na_2CO_3 .

b) Escriba la ecuación balanceada para la reacción que tiene lugar cuando se agrega el Na_2CO_3 .

El ditionato de sodio se cristaliza cuando se evapora algo de solvente. Los cristales preparados se disuelven fácilmente en agua, y no producen un precipitado con una solución de $BaCl_2$. Cuando los cristales se calientan y se mantienen a $130\text{ }^\circ\text{C}$, se observa la pérdida del peso en 14.88 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y no produce precipitado con una solución de $BaCl_2$. Cuando la otra muestra de los cristales originales se mantiene a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante algunas horas, ocurre la pérdida de peso en 41.34 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y produce un precipitado cuando es tratado con una solución de $BaCl_2$.

c) Escriba la fórmula química de los cristales preparados y las ecuaciones balanceadas para ambos procesos que ocurren durante el calentamiento.

Fórmula:

Ecuación ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Ecuación ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Nombre:

Código: PER-

Si bien el ion ditionato es un agente reductor termodinámicamente bastante bueno, no reacciona con los oxidantes en solución a la temperatura ambiente. A 75 °C, sin embargo, este ion puede ser oxidado en soluciones ácidas. Una serie de experimentos cinéticos ha sido llevada a cabo con el bromo (Br_2) como oxidante.

- d) Escriba la ecuación química balanceada para la reacción entre bromo y el ion ditionato.

Las velocidades iniciales (v_0) de reacción fueron determinadas en varios experimentos a 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/L)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/L)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/L)	v_0 (nmol Ls ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Determine el orden de reacción con respecto de Br_2 , H^+ y $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la ley de velocidad (ecuación experimental de velocidad) y el valor y las unidades de la constante de velocidad (k).

Orden de reacción para Br_2 : para H^+ : para $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Ecuación experimental de velocidad:

k :

Nombre:

Código: PER-

En experimentos similares, han sido usados como agentes oxidantes cloro, ion bromato, peróxido de hidrógeno e ion cromato, cada uno a 75 °C. Las ecuaciones de velocidad para estos procesos son análogas a la observada con bromo, las unidades de todas las constantes de velocidad con las mismas, y los valores son $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), y $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Han sido llevados a cabo asimismo los experimentos con la solución ácida de ditionato de sodio en ausencia de cualquier agente oxidante. Cuando el proceso es seguido por la espectrofotometría UV, lentamente aparece una nueva banda de absorción aproximadamente a 275 nm. Si bien el ion sulfato ácido es un producto detectable de reacción, éste no absorbe ninguna luz por encima de 200 nm.

- f) Escriba fórmulas de las especies principales que producen la nueva banda de absorción y escriba la ecuación balanceada de reacción que ocurre en ausencia de oxidantes.

Especies:

Reacción:

Un experimento ha sido llevado a cabo para seguir la absorbancia a 275 nm con las concentraciones iniciales: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.0022$ mol/L, $[\text{HClO}_4] = 0.70$ mol/L, y la temperatura de 75 °C. Se encontró la curva de pseudo-primer orden cinético con una vida media de 10 horas y 45 minutos.

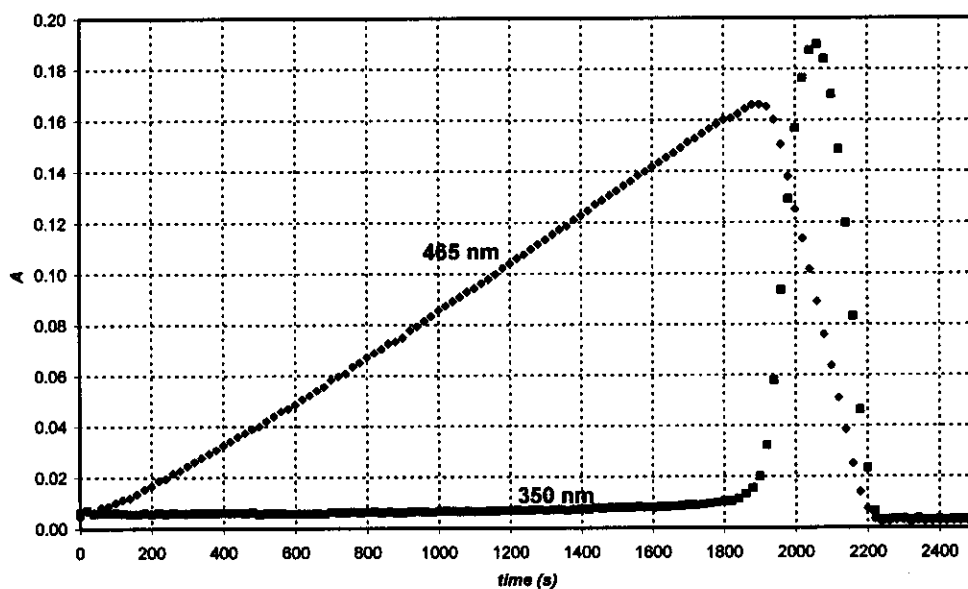
- g) Calcule la constante de velocidad de reacción.

k:

Sugiera ecuación química balanceada para la etapa determinante de velocidad en las reacciones que utilizan un agente oxidante.

Etapa determinante de velocidad:

Cuando el ion periodato (que esta presente como H_4IO_6^- en solución acuosa) ha sido utilizado como oxidante del ion ditionato, se han obtenido dos curvas cinéticas (ver gráfico) a 75 °C en el mismo experimento a dos diferentes longitudes de onda. Las concentraciones iniciales fueron: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.0519$ mol/L, $[\text{HClO}_4] = 0.728$ mol/L. A 465 nm, solo absorbe I_2 y su coeficiente molar de absorción es $715 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 350 nm, solo absorbe I_3^- y su coeficiente molar de absorción es $11000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La longitud del pase óptico fué de 0.874 cm.



- h) Escriba las ecuaciones químicas balanceadas para las reacciones que ocurren en la región donde la absorbancia se incrementa a 465 nm y en la región donde la absorbancia disminuye a 465 nm.

Incrementa:

Disminuye:

Calcule el tiempo esperado para el máximo de absorbancia de la curva cinética medida a 465 nm.

t_{\max} :

Estima la relación esperada entre las pendientes en las regiones del incremento y de la disminución de la curva cinética medida a 465 nm.

Relación de las pendientes:

Problema 8**7 % del total**

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	problema 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

La alumna Z fué una brillante estudiante cuyo proyecto de investigación era para medir la formación de los complejos entre iones de lantánido (III) con nuevos ligandos diseñados. Un día ella monitoreo la absorción UV-Vis con Ce(III) y un ligando particularmente pobre, en un espectrofotometro. Ella notó que se formaron algunas pequeñas burbujas en la celda cerrada al final de un experimento de 12 horas. Pronto ella comprendió que la presencia del ligando no era necesaria para observar la formación de las burbujas, y continuó sus experimentos con una solución de CeCl_3 acidificada. La formación de las burbujas nunca ocurrió cuando ella solo mantenía la solución en el espectrofotómetro, sin hacer funcionar el instrumento. La alumna Z usó un pequeño frasco de cuarzo, donde sumergió un electrodo selectivo al ion cloruro y podía retirar muestras regularmente para mediciones espectrofotométricas. Ella calibró el electrodo selectivo al cloro usando dos diferentes soluciones de NaCl, y obtuvo los siguientes resultados:

C_{NaCl} (mol/L)	E (mV)
0.1000	26,9
1.000	-32,2

- a) Escriba la fórmula para calcular la concentración del ion cloruro de una muestra desconocida, basándose en la lectura del voltaje del electrodo (E).

[Cl⁻] =

La alumna Z determinó asimismo el coeficiente molar de absorción para Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) a 295 nm, y, por precaución, también para Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

- b) Dé una fórmula para calcular la concentración de Ce^{3+} a partir de la lectura de la absorbancia a 295 nm (A), medida en una solución que contiene CeCl_3 (la longitud del paso de la cubeta : 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Alumna Z preparó una solución que contenía 0,0100 mol/L de CeCl_3 and 0,1050 mol/L de HCl, y comenzó su experimento prendiendo la lámpara de cuarzo. HCl no absorbe a 295 nm.

- c) ¿Cuáles fueron las lecturas esperadas de la absorbancia inicial y del voltaje?

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

Nombre:

Código: PER-

Antes del experimento cuantitativo, la alumna Z recolecto el gas formado en una solución cuidadosamente neutralizada del anaranjado de metilo (un indicador ácido-base y redox). No obstante que ella vió las burbujas que salían de la solución, el color no ha cambiado ni desaparecido aún después de un día.

- d) Dé la fórmula de ambos gases que comprenden los elementos en la muestra irradiada, que podría no estar presentes dados los resultados de este experimento.

Durante su experimento cuantitativo ella anotó regularmente los valores de absorbancia y de voltaje. La incertidumbre de las mediciones espectrofotométricas es $\pm 0,002$ y la exactitud de las mediciones de voltaje es $\pm 0,3$ mV.

tiempo (min)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

- e) Estime la velocidad promedio del cambio en las concentraciones de Ce^{3+} , Cl^- , y H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Al siguiente día, la alumna Z usó un intenso rayo monocromático de luz (254 nm) con la potencia de 0,0500 W (watts). Ella pasó esta luz a través de un fotorreactor de cuarzo de 5 cm de longitud, que contenía la misma solución ácida de CeCl_3 que había usado anteriormente. Midió el coeficiente molar de absorbancia de Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 254 nm.

- f) ¿Qué porcentaje de la luz se absorbe en el presente experimento?

El equipo le permitió a la alumna conducir el gas primero por un tupo desecante que removió las trazas de vapor de agua, y luego a una cámara cerrada cuyo volumen fue de 68 mL. La cámara fué equipada con un manómetro de alta precisión y un dispositivo de ignición (para encender la llama). Ella llenó primero la cámara con argón seco hasta la presión de 102165 Pa y luego prendió la lámpara. En 18 horas la presión llegó a 114075 Pa. La temperatura del equipo fue 22.0 °C.

Nombre:

Código: PER-

g) Estima la cantidad (n , moles) de la sustancia gaseosa recolectada en la cámara.

n_{gas} :

En este punto, la alumna apaga la luz y presiona el botón de ignición. Cuando la cámara de enfría hasta la temperatura inicial, la presión final fue de 104740 Pa.

Sugiera la fórmula(s) de (los) gas(es) que se forma(n) y se recolecta(n), y dé la ecuación balanceada de la reacción química original que tiene lugar en condiciones de irradiación.

Gas(es):

Reacción:

h) ¿Cuál debería ser la presión final después de la ignición si la cámara fue llenada por 24 horas antes de la ignición?

$p =$

i) Estime el rendimiento cuántico de la formación del producto en la solución de Ce(III).

Rendimiento cuántico:

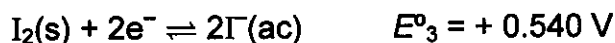
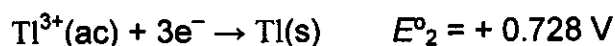
Problema 9

6 % del total

9a	9b	9c	9d	Problema 9
12	21	15	9	57

El talio existe en dos diferentes estados de oxidación: Tl^+ y Tl^{3+} . Por otra parte, en solución acuosa, los iones yoduro se combinan con yodo para formar iones triyoduro (I_3^-).

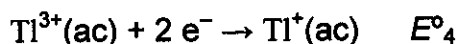
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



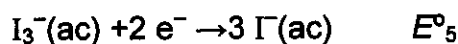
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$ es : $K_1 = 0.459$.

Usa $T=25^\circ\text{C}$ para este problema.

a) Calcule el potencial redox par alas siguientes semi reacciones:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Escriba las fórmulas empíricas de todos los compuestos neutros que teóricamente pueden formarse con solo un ión talio y cualquier número de aniones I^- o I_3^- , solos o combinados.

Hay una fórmula empírica que corresponde a dos compuestos diferentes. ¿Cuál es?

Nombre:

Código: PER-

Con base en los potenciales redox estándar, ¿cuál de los dos isómeros mencionados en la respuesta anterior es estable en condiciones estándar? Escriba para la isomerización del otro isómero del yoduro de talio.

Más estable:

Reacción:

La formación de complejos puede desplazar este con equilibrio. La constante de formación global de la reacción $Tl^{3+} + 4I^- \rightarrow TlI_4^-$ es $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Escriba la reacción que ocurre cuando una solución del isómero más estable de yoduro y talio, se trata con un exceso de KI. Calcule la constante de equilibrio de esta reacción.

Reacción:

K_2 :

Si la solución del isómero más estable se trata con un reactivo fuertemente básico, se observa la precipitación de una sustancia negra. Después se elimina el contenido de agua del precipitado, el material remanente contiene 89.5% de talio (en masa).

- d) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto presente en este material remanente? Muestra tus cálculos. Escriba una ecuación balanceada para su formación.

Cálculos:

Nombre:

Código: PER-

Fórmula:

Ecuación: