

40th International
Chemistry Olympiad

Problemas Teóricos

17 de Julio 2008

Budapest, Hungria

Instrucciones

- Escribe tu **nombre y código en cada hoja**.
- Dispones de **5 horas** para completar los **Problemas**. Puedes comenzar cuando se de la orden de **START**.
- Utiliza solamente la calculadora y el bolígrafo que te han dado.
- Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros destinados a resultados. Todo lo que se escriba fuera de estos recuadros, no será valorado. Puedes utilizar el reverso de las hojas como papel borrador.
- Cuando sea necesario, escribe los cálculos relevantes en los recuadros. Si en los problemas complejos sólo proporcionas los resultados finales correctos, no se te asignará la puntuación correspondiente.
- Cuando termines el examen, debes poner tus hojas en el sobre que se te ha dado. No cierres el sobre.
- Debes de parar de trabajar cuando se de la orden **STOP**. Un retraso de 3 minutos será suficiente para la anulación del ejercicio.
- No dejes tu sitio hasta que te lo permitan los supervisores.
- Este examen tiene 26 páginas.
- Puedes pedir la versión oficial en inglés de este examen para aclarar dudas.

Constantes y Fórmulas

Constante de Avogadro:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ecuación de los gases Ideales:

$$pV = nRT$$

Constante de los gases:

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Energía Gibbs:

$$G = H - TS$$

Constante de Faraday:

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Constante de Planck:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Ecuación de Nernst:
$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

Velocidad de la luz:

$$c = 3.000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Energía de un fotón:
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Cero en la escala Celsius:

$$273.15 \text{ K}$$

Ley de Lambert-Beer:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l$$

En los calculos de constants de equilibrio todas las concentraciones están en condiciones estándar de 1 mol/dm^3 . Considera todos los gases como ideales.

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 -

Name:

Code: ESP-

Problema 1

6% del total

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

La etiqueta de una botella que contiene una disolución acuosa diluida de un ácido, quedó parcialmente borrada. Sólomente puede leerse el dato de su concentración. Utilizando un pH-metro se comprobó que la concentración de iones hidrógeno coincidía con el dato de la concentración del ácido en la etiqueta.

- a) Escribe la formula de cuatro ácidos que podrían estar presentes en la botella, si al diluir la disolución 10 veces, el pH cambia una unidad.

--	--	--	--

- b) ¿Es posible que la disolución diluida sea de ácido sulfúrico?

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1.99$

Si No

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

pH:

Name:

Code: ESP-

c) ¿Es posible que la disolución sea de ácido acético?

Ácido acético: $pK_a = 4.76$

Si No

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

pH:

Name:

Code: ESP-

- d) ¿Es posible que la disolución sea de EDTA? (ácido etilen diamino tetraacético)?
Debes utilizar las aproximaciones que sean razonables.

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

Si No

En caso afirmativo calcula su concentración.

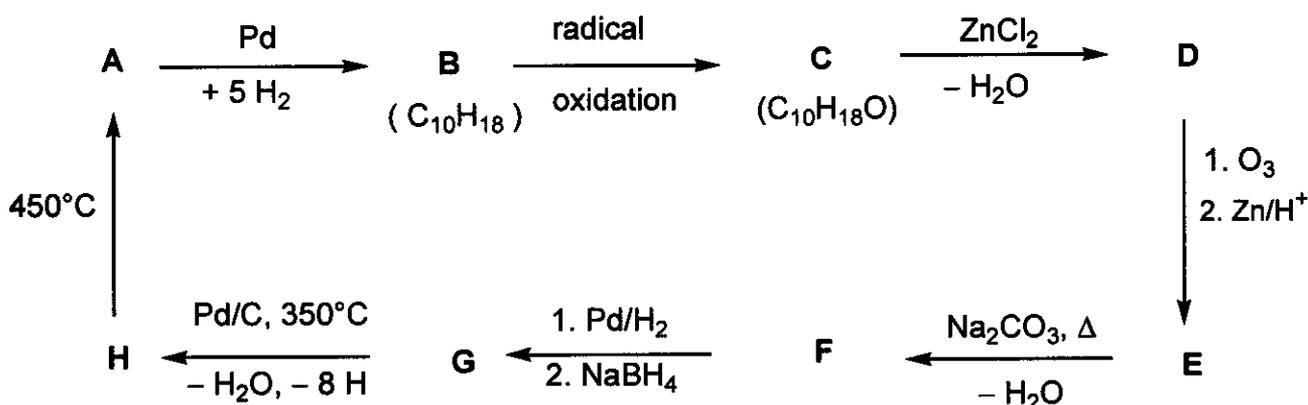
CEDTA:

Problema 2

7% del total

Task 2
18

Determina la estructura de los compuestos A-H (sin consideraciones estereoquímicas), en base a la información del siguiente esquema de reacción:



Claves:

- A es un hidrocarburo aromático muy conocido.
- Una disolución de C en hexano reacciona con sodio (se observa desprendimiento de un gas), pero C no reacciona con ácido crómico.
- Por espectroscopía de RMN ^{13}C se observa que D y E contienen sólo dos tipos de grupos CH_2 .
- Cuando una disolución de E se calienta con carbonato de sodio, se forma un intermedio inestable, que genera F por deshidratación.

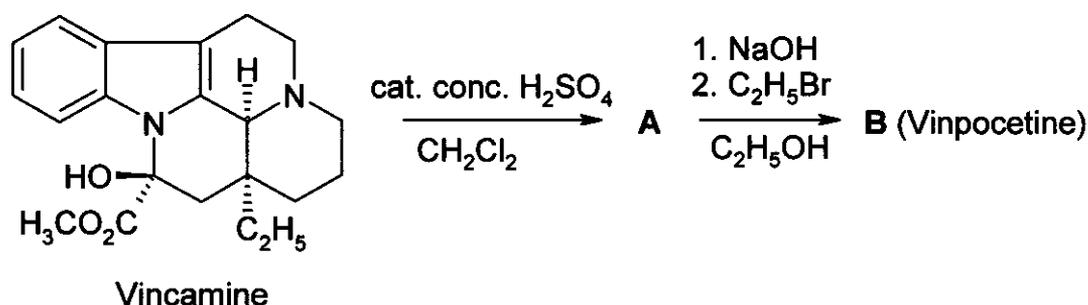
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% del total

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

La Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) es uno de los fármacos más vendidos, desarrollado en Hungría. Su preparación parte de un precursor natural, la (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que se obtiene de la planta VINCA, *vinca minor*. La transformación de la (+)-vincamina en vinpocetina se lleva a cabo en dos etapas 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 intermedio (A) y para la vinpocetina (B).

A	B
---	---

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

Name:

Code: ESP-

Pistas:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el orden **C** >> **E** >> **D**. **F** no tiene ningún hidrógeno de carácter ácido.
- **C** y **E** tienen cada uno 3 estereoisómeros, mientras que **D** y **F** tienen, cada uno, 7 estereoisómeros.
- **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 mecanismo electrófilo.
- 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) Dibuja una estructura de resonancia de **B** que explique la formación regioselectiva de **D** y la ausencia del otro regioisómero alternativo.

Problema 4

6% del total

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

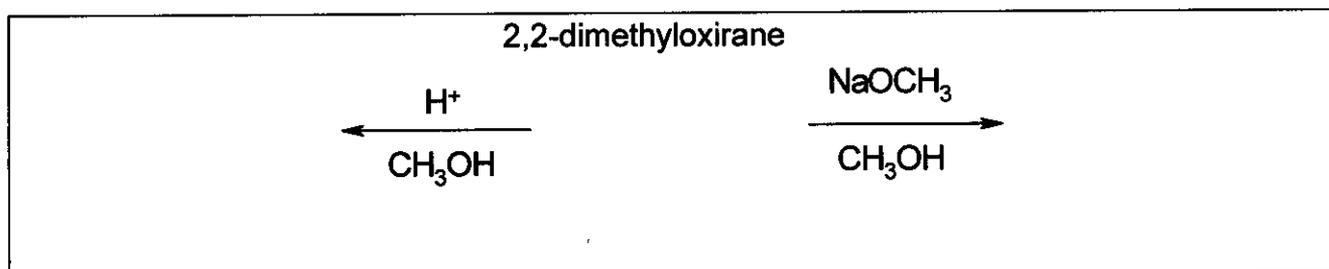
La principal transformación que sufren los oxiranos (epóxidos) es la apertura del anillo. Esta reacción se puede llevar a cabo de diversas maneras.

En condiciones de catálisis ácida, las reacciones ocurren a través de carbocationes (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 carbocatión intermedio. A mayor estabilidad del intermedio iónico, más probable será su formación. Ahora bien, un carbocatión intermedio abierto (de estructura plana) se formará sólo si es terciario, bencílico o alílico.

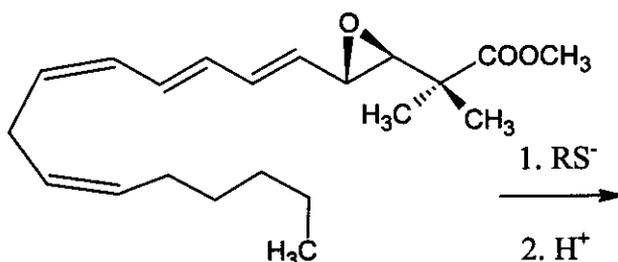
En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C-O menos impedido estéricamente.

Ten presente la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Usa **solamente** los símbolos \blacktriangleleft \cdots |||| — para describir la estereoquímica cuando sea necesario.

- a) Dibuja la estructura del 2,2-dimetiloxirano (1,2-epoxi-2-metilpropano) y de los productos predominantes que se forman por reacción de este con metanol a baja temperatura, catalizado por:
- ácido sulfúrico
 - NaOCH_3 .



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



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).

Name:

Code: ESP-

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

(S)-2-methyloxirane

producto

- d) Dibuja la(s) estructura(s) del 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-epoxy-2-methylbutane:

- 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	Task 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 **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 **B** y **D** en disolución acuosa se forma el precipitado **C**; la reacción va acompañada por la aparición de un olor característico

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

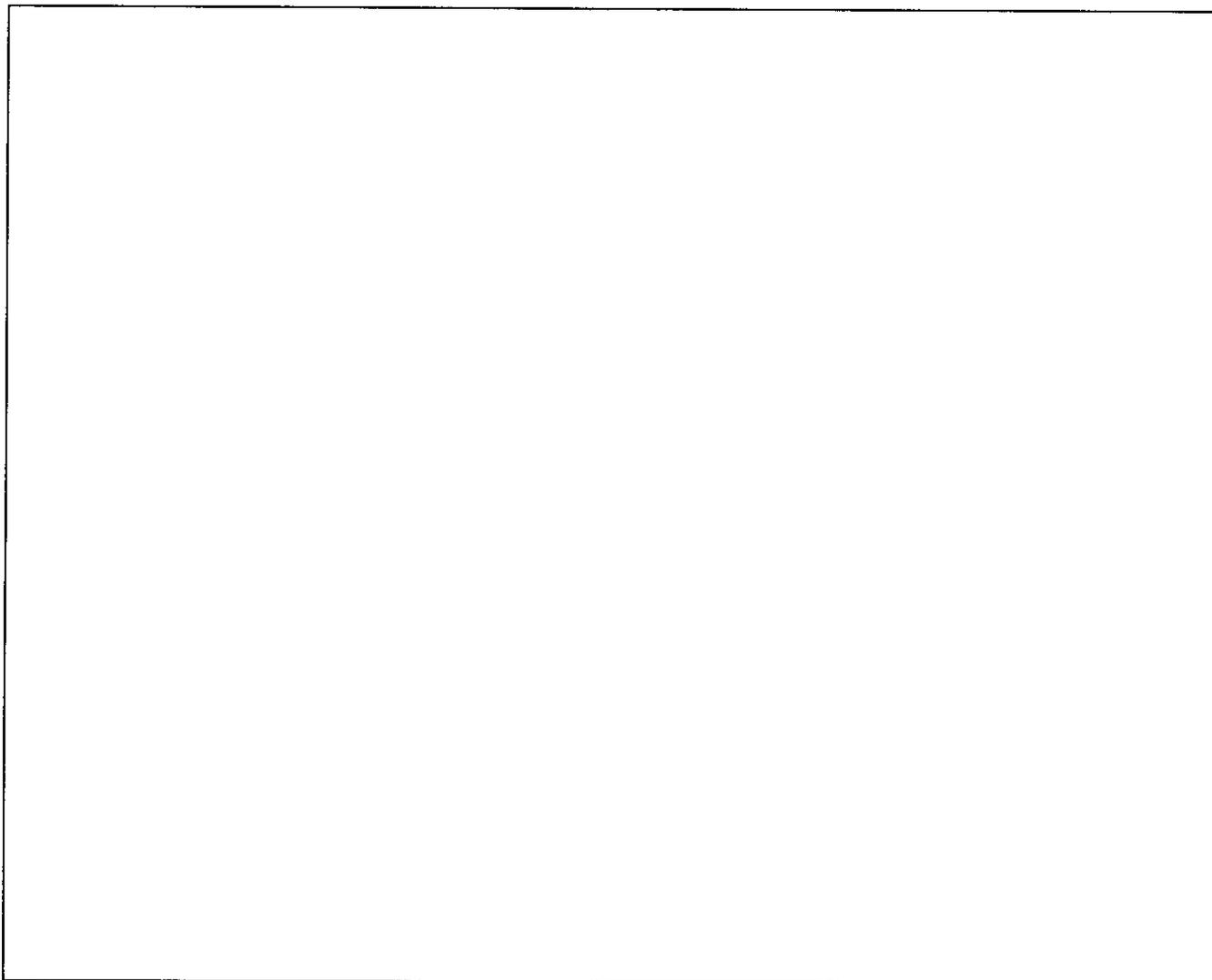
A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Name:

Code: ESP-



Problema 6**7% del total**

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

Cuando se burbujea cloro gaseoso en agua a temperatura próxima al punto de congelación, se observa la formación de un precipitado verde esponjoso. Se observan también precipitados semejantes al burbujear sobre agua metano y gases nobles. Estos materiales son interesantes porque se supone que existen en la naturaleza grandes cantidades de los llamados hidratos de metano (comparables con otros depósitos de gas natural).

Todos estos precipitados tienen estructuras parecidas. Las moléculas de agua justo por encima del punto de congelación, forman una estructura con enlaces de hidrógeno. Las moléculas de gas se estabilizan en estas estructuras acomodándose en las cavidades (bastante grandes) de la estructura del agua, formando los denominados clatratos.

Los cristales de los clatratos de cloro y metano tienen la misma estructura. Su característica más importante es que se forman dodecaedros con 20 moléculas de agua. La celdilla unidad del cristal es un cubo centrado en el cuerpo formado ordenando los dodecaedros, que son prácticamente esféricos. Los dodecaedros se conectan mediante moléculas de agua adicionales situadas sobre las caras de la celda unidad. Hay dos moléculas de agua sobre cada cara de la celdilla unidad. La arista de la celdilla unidad es de 1.182 nm.

En estas estructuras hay dos tipos de cavidades. Una es el espacio interno del dodecaedro (A). Estas son un poco más pequeñas que el otro tipo cavidad (B), de las que existen 6 por cada celdilla unidad.

- a) ¿Cuántas cavidades de tipo A se pueden encontrar en la celdilla unidad?

- b) ¿Cuántas moléculas de agua hay en cada celdilla unidad?

- c) Si todas las cavidades alojan una molécula huésped, ¿cuál es la relación entre el número de moléculas de agua y el número de moléculas huésped?

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

Name:

Code: ESP-

Densidad:

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

Relación:

¿Qué cavidades se llenarán al formarse un cristal perfecto de hidrato de cloro? Marque una ó más casillas.

Algunas A Algunas B Todas las A Todas las B

Los radios covalentes reflejan las distancias entre los átomos unidos por enlace covalente. Los radios de van der Waals ó no enlazantes proporcionan el tamaño del átomo cuando no están unidos por enlace covalente (modelados como esferas rígidas)

Atomo	Radio covalente (pm)	Radio de van der Waals (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

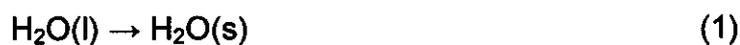
Name:

Code: ESP-

- f) Basándose en los radios covalentes y de van der Waals de estos átomos estima el límite superior e inferior de los valores de los radios de las posibles cavidades. Muestra tus cálculos.

$$< r(\text{A}) < \qquad \qquad < r(\text{B})$$

Considera los siguientes procesos



- g) ¿Qué signo le corresponde a las siguientes magnitudes molares en las reacciones anteriores a 4 °C? Escribe -, 0 ó +.

	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	Task 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

El ion ditionato ($S_2O_6^{2-}$) es un ion inorgánico bastante inerte. Puede obtenerse haciendo burbujear dióxido de azufre continuamente a través de agua enfriada con hielo mientras se añade poco a poco dióxido de manganeso. Así se forman los iones ditionato y sulfato.

a) Escribe las ecuaciones químicas ajustadas para las dos reacciones.

Cuando la reacción se ha completado, se añade a la mezcla $Ba(OH)_2$ hasta que los iones sulfato precipitan por completo. A continuación se añade Na_2CO_3 .

b) Escribe la ecuación química ajustada para la reacción que ocurre al añadir Na_2CO_3 .

A continuación se cristaliza el ditionato de sodio evaporando parte del disolvente. Los cristales obtenidos se disuelven fácilmente en agua y no dan precipitado al añadir una disolución de $BaCl_2$. Cuando el sólido se calienta y se mantiene a $130\text{ }^\circ\text{C}$, se observa una pérdida de masa del 14.88 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y no da precipitado al añadirle una disolución de $BaCl_2$. Si se toma otra muestra de los cristales originales y se mantiene a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante unas horas, se observa una pérdida de masa del 41.34 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y da un precipitado blanco al añadir una disolución de $BaCl_2$.

c) Indica la composición de los cristales obtenidos y escribe las ecuaciones químicas ajustadas para los dos procesos que ocurren cuando se calienta.

Fórmula:

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

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

Name:

Code: ESP-

Aunque termodinámicamente, el ion ditionato es un agente reductor bastante bueno, a temperatura ambiente no reacciona con los oxidantes en disolución. Sin embargo a 75 °C puede oxidarse en disoluciones ácidas. Utilizando bromo como oxidante, se llevaron a cabo una serie de experimentos cinéticos.

- d) Escribe la ecuación química ajustada para la reacción entre el bromo y el ion ditionato.

En una serie de experimentos a 75 °C se obtuvieron las velocidades iniciales de reacción (v_0).

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻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) Determina el orden de reacción con respecto al Br_2 , al H^+ y al $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la ecuación de velocidad experimental y el valor y unidades de la constante de velocidad.

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

Ecuación de velocidad experimental:

k :

Name:

Code: ESP-

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

También se llevaron a cabo experimentos en disoluciones ácidas de ditionato de sodio sin ningún agente oxidante. Al seguir estos procesos por espectrofotometría UV, se observó la aparición lenta de una banda de absorción nueva a 275 nm. El ion hidrógeno sulfato (bisulfato) es un producto detectable de la reacción, pero no absorbe luz por encima de 200 nm.

- f) Escribe la fórmula de la principal especie causante de la nueva banda de absorción y escribe la ecuación química ajustada de la reacción química que ocurre en ausencia de los oxidantes.

Especie:

Reacción:

Se realizó un experimento para medir la absorbancia frente al tiempo a 275 nm con concentraciones iniciales: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, a la temperatura de 75 °C. Se obtuvo una curva cinética de pseudo primer orden con una vida media de 10 horas y 45 minutos.

- g) Calcula la constante de velocidad de la reacción.

k:

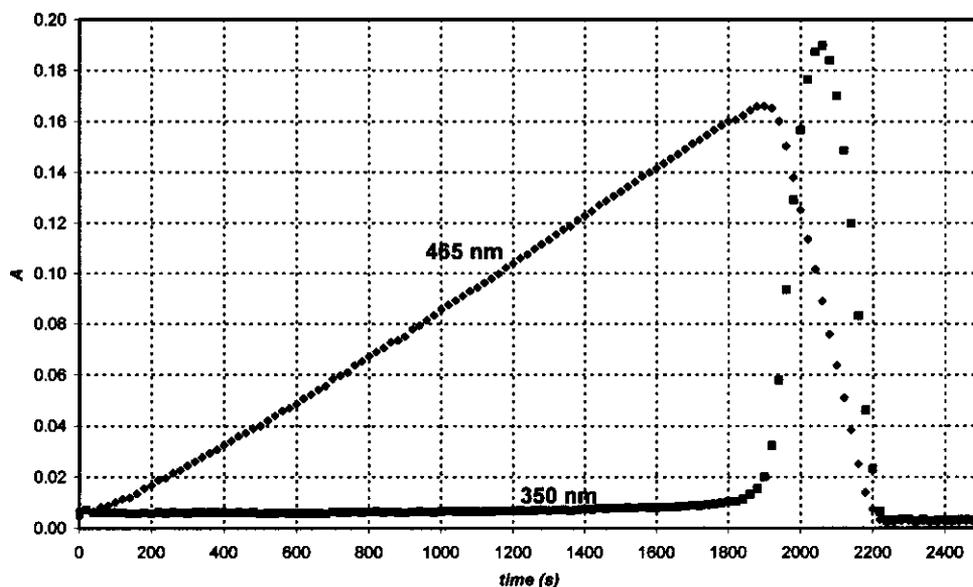
Sugiere una ecuación química ajustada para la etapa determinante de la velocidad en la reacción cuando se utiliza un agente oxidante.

Etapa determinante de la velocidad:

Cuando el ión peryodato (que existe en disolución acuosa como H_4IO_6^-) se utiliza como oxidante del ión ditionato, se obtienen las dos curvas cinéticas representadas en la página siguiente. Estas curvas cinéticas se obtuvieron en el mismo experimento, a dos longitudes de onda diferentes, a 75 °C. Las concentraciones iniciales fueron: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. A 465 nm, solamente absorbe el I_2 y su coeficiente de absortividad molar es $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A 350 nm, solamente absorbe el I_3^- y su coeficiente de absortividad molar es $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El paso óptico de la celda fué 0.874 cm.

Name:

Code: ESP-



- h) Escribe las ecuaciones químicas ajustadas de las reacciones que tienen lugar en la región donde la absorbancia a 465 nm aumenta, y en la región donde la absorbancia a 465 nm baja.

Cuando aumenta:

Cuando disminuye:

Calcula el tiempo necesario para alcanzar el máximo de absorbancia de la curva cinética, cuando se mide a 465 nm.

t_{\max} :

Estima la relación de las pendientes correspondientes a las regiones de aumento y disminución de la curva cinética, cuando se mide a 465 nm

Relación de pendientes:

Problem 8

7 % of the total

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

Una buena estudiante, (Miss Z) tenía como proyecto de investigación medir la complejación de todos los iones lantano(III) con nuevos ligandos. Un día registró el espectro de absorción UV-visible del Ce(III) y un ligando poco complejante. Observó que a las 12 horas de experimento se habían formado pequeñas burbujas en la celda cerrada. Descubrió que la presencia del ligando no era necesaria para que las burbujas se formaran y continuó sus experimentos con una solución de CeCl_3 acidificada. Observó que nunca había formación de burbujas cuando la disolución se mantenía en la celda del espectrofotómetro sin encender el instrumento. Después, Ms. Z colocó la disolución en un matraz pequeño de cuarzo en el que sumergió un electrodo selectivo a los iones cloruro y del cual también podía ir tomando muestras a intervalos regulares para medidas espectrofotométricas. Para calibrar el electrodo selectivo de iones cloruro usó dos disoluciones de NaCl con las que obtuvo los siguientes resultados:

C_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0.1000	26.9
1.000	-32.2

- a) Indica la fórmula para calcular la concentración de iones cloruro en una muestra desconocida en base a la diferencia de potencial (E).

[Cl⁻] =

Ms. Z también determinó el coeficiente de absorptividad molar para Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 295 nm y, por precaución, para Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Escribe la fórmula para calcular la concentración de Ce^{3+} a partir de la lectura de absorbancia a 295 nm (A), medida en una disolución de CeCl_3 (paso óptico de la cubeta: 1.000 cm).

[Ce³⁺] =

Ms. Z preparó una disolución que contenía 0.0100 mol/L de CeCl_3 y 0.1050 mol/L de HCl, e inició su experimento encendiendo la lámpara de cuarzo. El HCl no absorbe a 295 nm.

- c) ¿Cuáles son las lecturas iniciales esperadas para la absorbancia y el voltaje?

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

$E =$

Name:

Code: ESP-

Antes de realizar el experimento cuantitativo, Ms. Z recogió el gas formado en una disolución de naranja de metilo (indicador ácido-base y redox) cuidadosamente neutralizada. Aunque vió las burbujas en la disolución, no observó ningún cambio de color aún después de un día.

- d) Indica las fórmulas de dos gases, que contengan elementos presentes en la muestra iluminada y que, de acuerdo a los resultados de este experimento, no puedan estar presentes.

Durante su experimento cuantitativo ella registró regularmente los valores de absorbancia y potencial. La incertidumbre de las medidas espectrofotométricas es de ± 0.002 y la de las medidas de potencial es ± 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) Estima el valor de la velocidad de aparición/desaparición del Ce^{3+} , Cl^- y H^+ .

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

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

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

El día siguiente, Ms. Z usó un haz de luz monocromático intenso (254 nm) con una intensidad de 0.0500 W. Pasó esta luz a través de un fotoreactor de cuarzo de 5 cm de largo lleno con la misma disolución ácida de CeCl_3 que había usado antes. Midió el coeficiente de absortividad molar del Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a 254 nm.

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

El equipo le permitió pasar el gas formado a una cámara cerrada de 68 cm^3 , a través de un tubo desecador que eliminó las trazas de vapor de agua. Esta cámara estaba equipada con un manómetro de alta precisión y un dispositivo de ignición. Primero llenó la cámara con argón seco a una presión de 102165 Pa y encendió la lámpara. Después de 18.00 horas la presión había subido a 114075 Pa. La temperatura del equipo era $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Name:

Code: ESP-

g) Calcula la cantidad de sustancia del gas recogido en la cámara.

n_{gas} :

En este momento, Ms. Z apagó la luz y apretó el botón de ignición. Una vez que la cámara recuperó la temperatura inicial, la presión bajó a 104740 Pa.

Sugiere la(s) fórmula(s) del o los gas(es) formado(s) y recogido(s) durante la iluminación. Escribe la ecuación ajustada de la reacción química que permitió su formación.

Gas(es):

Reacción:

h) ¿Cuál sería la presión final en la cámara después de la ignición, si se hubiera llenado la cámara durante 24 horas, antes de la ignición?

$p =$

i) Estima el rendimiento cuántico de la formación de producto en la disolución de Ce(III).

Rendimiento cuántico:

Problema 9

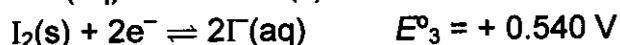
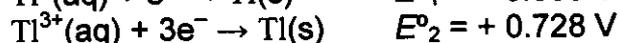
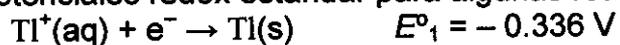
6 % del total

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

El talio existe en dos estados de oxidación diferentes: Tl^+ y Tl^{3+} .

Por otra parte, en disolución acuosa, los iones yoduro se combinan con el iodo para formar iones triyoduro (I_3^-).

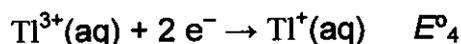
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



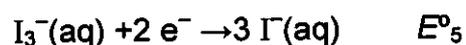
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ es: $K_1 = 0.459$.

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

a) Calcula el potencial redox para las siguientes semirreacciones:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Escribe las fórmulas empíricas de todos los compuestos neutros que, teóricamente, pueden formarse con sólo 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?

Name:

Code: ESP-

Basándose en los potenciales redox estándar, ¿cuál de los dos isómeros mencionados en la respuesta anterior es estable en condiciones estándar? Escribe la reacción química de formación del isómero estable a partir del inestable.

Más estable:

Isomerización:

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

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

Reacción:

K_2 :

Si la disolución del isómero más estable se trata con un reactivo fuertemente básico, se observa la precipitación de una sustancia negra. Cuando se elimina el agua del precipitado, el sólido seco contiene 89.5% de talio (en masa).

- d) ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto presente en este sólido? Muestra tus cálculos. Escribe una ecuación ajustada para su formación.

Name:

Code: ESP-

Fórmula:

Ecuación: