

40^a Olimpiada
Internacional
de Química

Problemas Teóricos

17 de Julio 2008

Budapest, Hungria

Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada página.
- Dispones de 5 horas para resolver los problemas. Comienza solamente cuando den la orden START.
- Usa solamente la lapicera y calculadora que te dieron.
- Debes escribir todos los resultados dentro del cuadro correspondiente. Nada de lo que escribas fuera de ellos será corregido. Utiliza el reverso de las hojas si necesitas borrador.
- Escribe los cálculos importantes en el cuadro correspondiente cuando sea necesario. Si solo indicas el resultado correcto final en los problemas complicados, no recibirás puntaje.
- Cuando termines el examen debes colocar tus papeles dentro del sobre que te dieron. **NO LO CIERRES.**
- Debes detener tu trabajo inmediatamente cuando den la orden STOP. Si te demoras más de tres minutos en hacerlo, cancelarán tu examen.
- No dejes tu lugar hasta que te autoricen los supervisores.
- Este examen tiene 26 páginas.
- Si necesitas la version oficial en inglés, para realizar alguna consulta, está a tu disposición.
- Ana, Lucía, Sofía valoramos el esfuerzo que han hecho y les deseamos mucho éxito.

“La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar” Willy y Fernando.

¡Arriba la celeste!

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 los cálculos de constantes de equilibrio todas las concentraciones están referidas a una concentración estándar 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 -

Nombre:

Código:

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 se comprobó 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: $pK_{a2} = 1,99$

Si No

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

<p>pH:</p>

Nombre:

Código:

c) ¿Es posible que la solución contenga 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:

Nombre:

Código:

- d) ¿Es posible que la solución contenga EDTA? (ácido etilen diamin tetraacético)?
Debes 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.

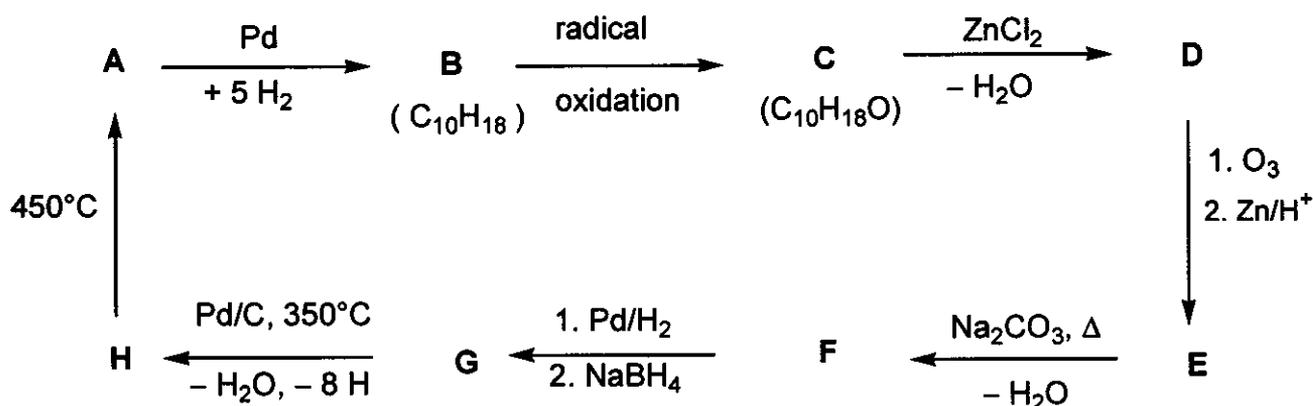
CEDTA:

Problema 2

7% del total

Problema 2
18

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



Claves:

- A es un hidrocarburo aromático bien conocido.
- Una solución de C en hexano reacciona con sodio (se observa formación 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 solución de E se calienta con carbonato de sodio, se forma inicialmente un intermediario inestable, que genera F por deshidratación.

A	B	C	D
H	G	F	E

Nombre:

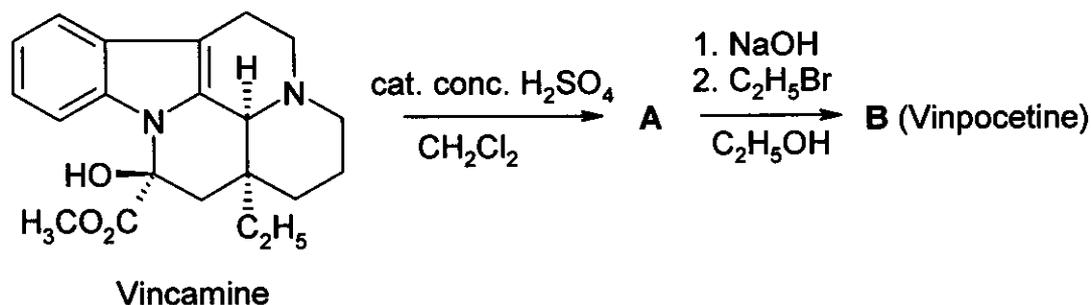
Código:

Problema 3

6% del total

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

La vinpocetina (Cavinton®, Calan®), desarrollada en Hungría, es una de las drogas más vendidas. Su preparación se inicia a partir de un precursor natural, la (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que se aísla de la planta VINE, *vinca minor*. La transformación de la (+)-vincamina en vinpocetina 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) Escribe las estructuras para el intermediario (A) y para la vinpocetina (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 vinpocetina (B): C y D se forman, bien en la reacción de hidrólisis o en la de hidratación, mientras que E y F son productos de la oxidación.

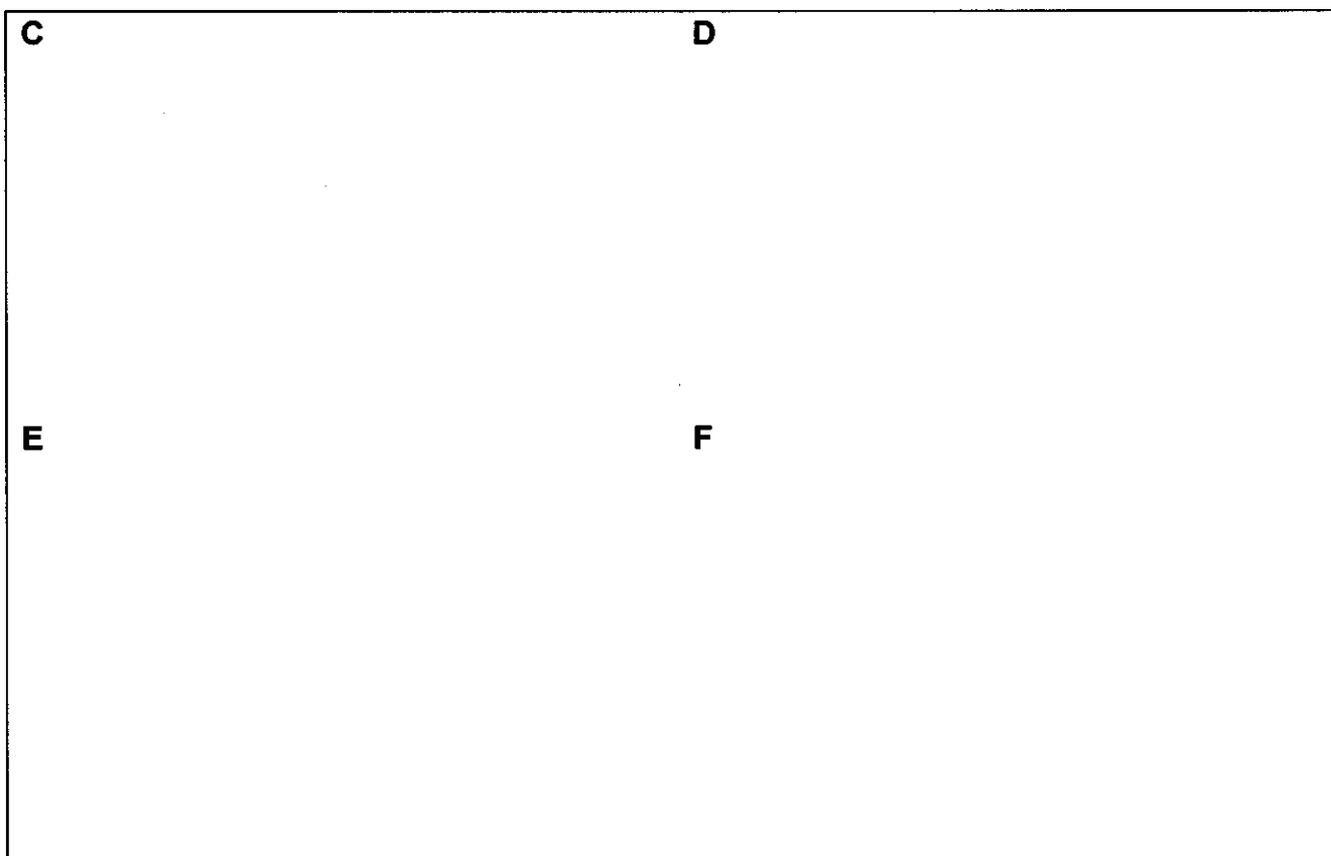
Nombre:

Código:

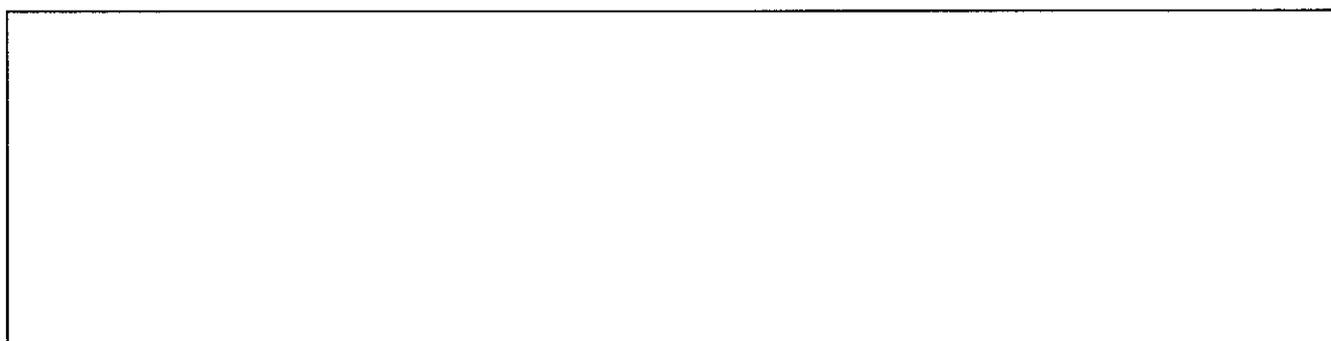
Pistas:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el orden $C \gg E \gg D$. **F** no tiene ningún hidrógeno ácido.
- **C** y **E** tienen 3 estereoisómeros cada uno, 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) Propone una **posible** estructura para cada uno de los metabolitos **C**, **D**, **E** y **F**!



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



Nombre:

Código:

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.

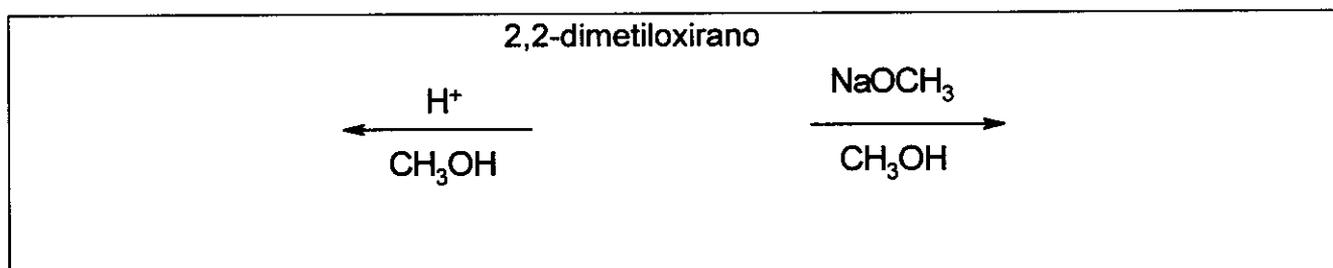
Bajo condiciones de catálisis ácida, las reacciones ocurren a través de especies de tipo catiónico (iones de tipo carbonio). Para epóxidos sustituidos, la dirección de la apertura del anillo (el enlace C-O que se rompe), depende de la estabilidad del intermediario. A mayor estabilidad del intermediario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

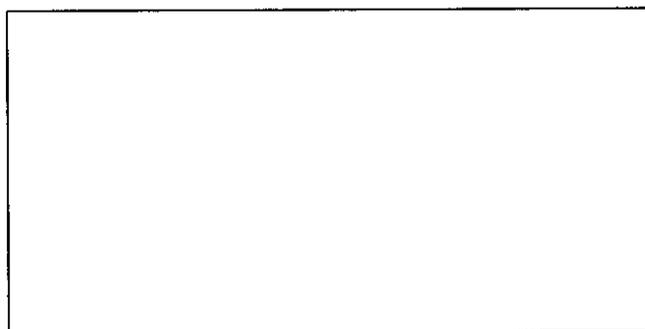
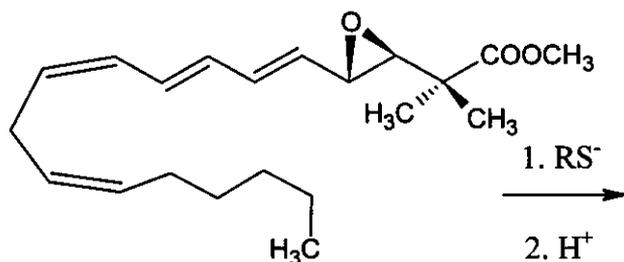
Ten presente la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Usa **solamente** los símbolos \blacksquare \cdots --- para describir la estereoquímica cuando sea necesario.

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

- (i) ácido sulfúrico
(ii) NaOCH_3 .



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

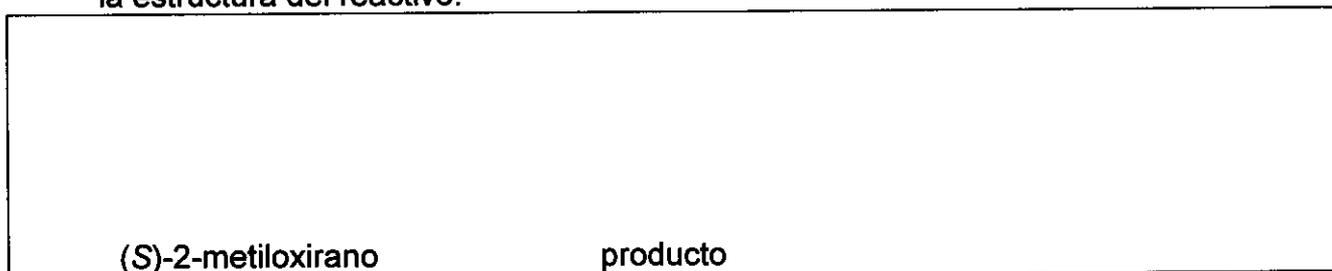


Nombre:

Código:

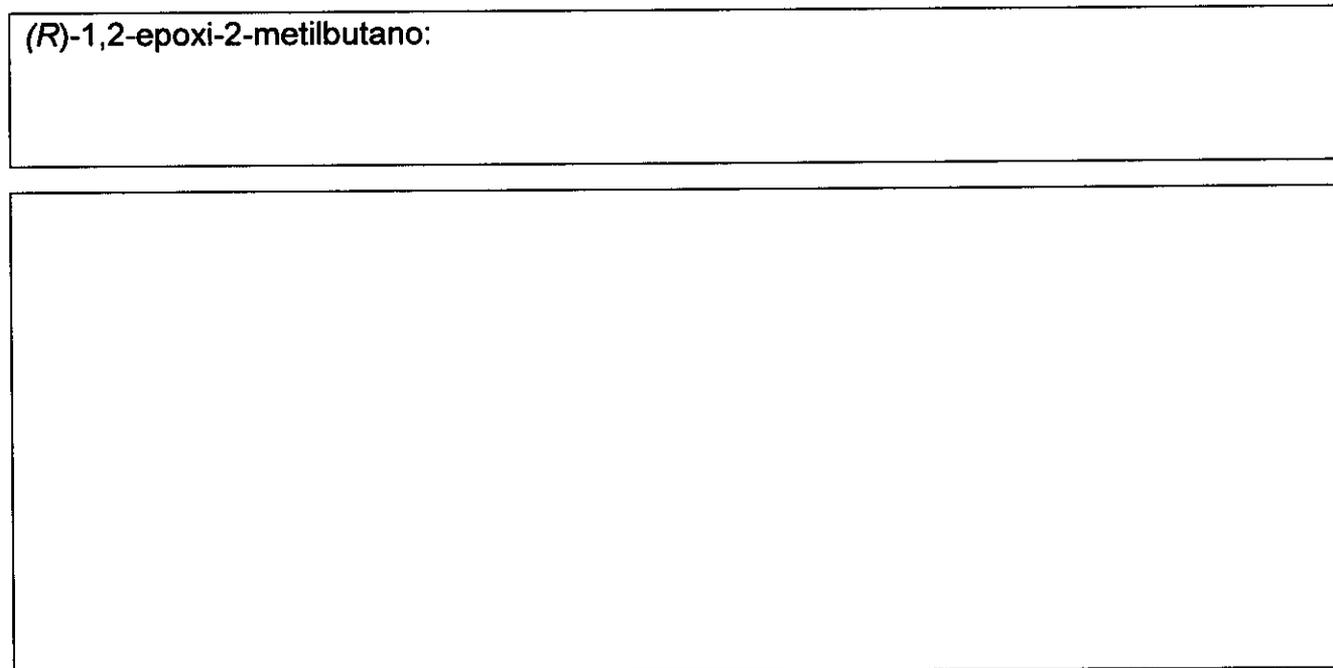
También pueden usarse algunos aluminosilicatos **ácidos** porosos para catalizar la transformación de oxiranos de alquilo. Además de la apertura del anillo, se observa que la principal reacción es la dimerización cíclica, que produce principalmente derivados de 1,4-dioxano (anillos saturados de 6 miembros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

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

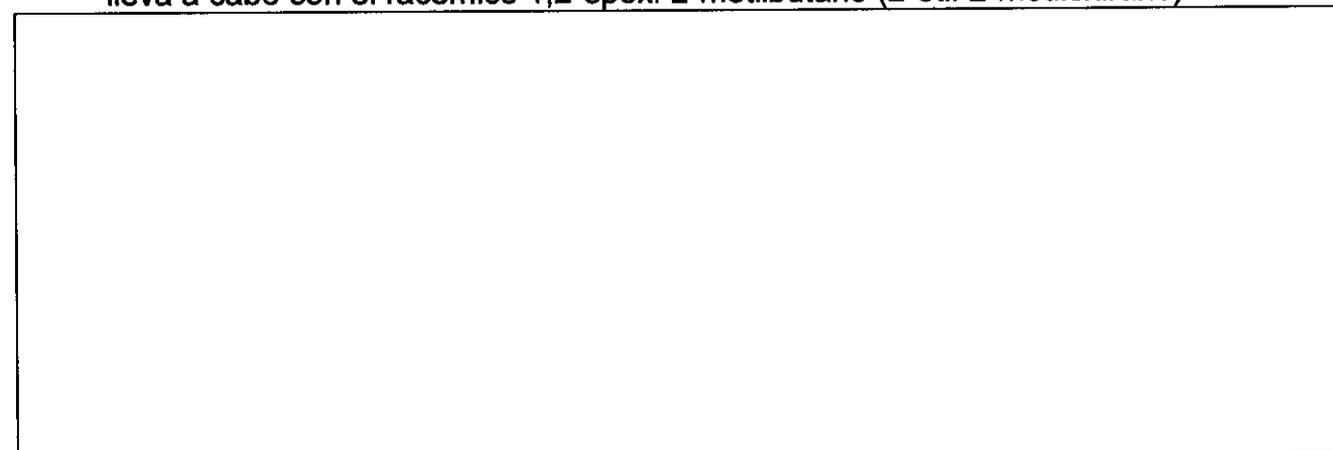


- d) Dibuja la(s) estructura(s) de(los) 1,4-dioxano(s) sustituido(s) cuando el epóxido reaccionante es (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano ((R)-2-etil-2-metiloxirano). Dibuja también la estructura del reactivo.

(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).



Nombre:

Código:

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**

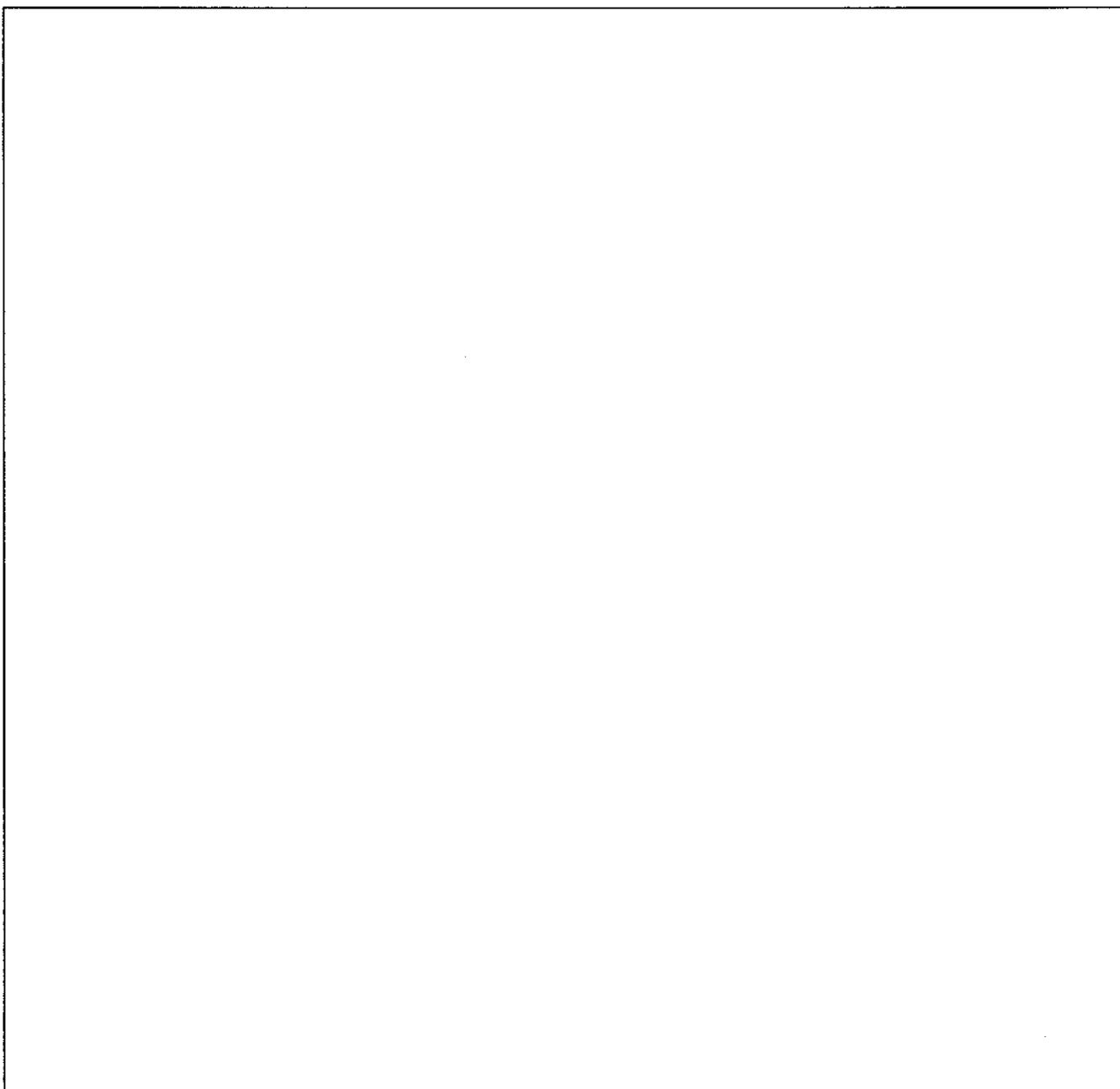
A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Nombre:

Código:



Nombre:

Código:

Problema 6

7% del total

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

Al burbujear dicloro gaseoso en agua, a temperatura próxima al punto de fusión, se observa la formación de un precipitado verdoso. Se forman precipitados similares con otros gases como metano y gases nobles. Estos materiales son interesantes debido a la gran cantidad del, así llamado, metano hidratado, que supuestamente existe en la naturaleza (comparable en cantidad con los depósitos de gas natural).

Todos estos precipitados tienen una estructura parecida. La molécula de agua, en las proximidades de su punto de fusión, forma una estructura con enlaces por puentes de hidrógeno. Las moléculas de gas estabilizan esta estructura, acomodándose en las cavidades de la estructura del agua, formando los denominados clatratos.

Los cristales clatratos de dicloro y metano tienen igual estructura. Las características más importantes es que forman estructuras cuya celda unidad es un cubo centradas en el cuerpo, en cuyos vértices y centro se encuentran dodecaedros de forma esférica, constituidos por 20 moléculas de agua. Los dodecaedros están unidos por dos moléculas de agua, que se encuentran en las caras de la celda unidad. La arista de la celda 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 tanto más pequeñas que el otro tipo cavidad (B), de la cual pertenecen 6 a cada celda unidad.

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

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

- c) Si en todas las cavidades se aloja una molécula, ¿Cuál es la relación entre el número de moléculas de agua y el número de moléculas alojadas?

- d) El metano hidratado es como la estructura formada en c) a una temperatura entre 0-10 °C. ¿Cuál es la densidad del clatrato?

Nombre:

Código:

Densidad:

- e) La densidad del dicloro hidratado es de $1,26 \text{ g/cm}^3$. ¿Cuál es la relación del número de moléculas de agua y el número de moléculas de gas alojadas en el cristal?

Relación:

¿Cuáles cavidades deben llenarse para la formación de un cristal perfecto de dicloro hidratado? Marque una ó más.

Algunas A Algunas B Todas A Todas B

Los radios covalentes sirven para determinar las distancias entre átomos, cuando estos se enlazan covalentemente. Los radios de van der Waals, ó no enlazante, dan el tamaño del átomo cuando no se encuentran enlazados covalentemente (modelados como esferas rígidas)

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

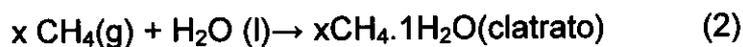
- f) Utilizando los radios covalentes y de van der Waals de estos átomos estima el rango de valores de los radios de las cavidades posibles. Escribe tus calculos.

Nombre:

Código:

_____ < radio de la cavidad A < _____ < radio de la cavidad 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
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

Nombre:

Código:

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 relativamente inerte. Puede ser preparado mediante el burbujeo continuo de dióxido de azufre en un baño de agua helada a la que se le agregan pequeñas cantidades de dióxido de manganeso. El ditionato y el sulfato se forman bajo estas circunstancias.

a) Escribe las ecuaciones químicas igualadas para estas dos reacciones.

Una vez que la reacción se completa, se agrega $Ba(OH)_2$ a la mezcla, hasta que los iones sulfato precipitan completamente. A continuación se adiciona Na_2CO_3 .

b) Escribe la ecuación química igualada para la reacción que ocurre tras la adición de Na_2CO_3 .

Seguidamente, se cristaliza el ditionato de sodio, mediante la evaporación del solvente. Los cristales se disuelven fácilmente en agua y no dan un precipitado en una solución de $BaCl_2$. Cuando se calienta el sólido y se mantiene a $130\text{ }^\circ\text{C}$, se observa una pérdida de peso del 14,88 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y no da un precipitado en una solución de $BaCl_2$. Cuando otra muestra de los cristales originales se mantiene a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por un par de horas, se produce una pérdida de peso del 41,34 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y da un precipitado blanco en una solución de cloruro de bario.

c) Escribe la fórmula de los cristales preparados y escribe las ecuaciones químicas igualadas para los dos procesos que tienen lugar durante el calentamiento

Fórmula:

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

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

Nombre:

Código:

Aunque el ion ditionato es termodinámicamente un buen agente reductor, no reacciona con oxidantes en solución a temperatura ambiente. Sin embargo, a 75 °C, puede ser oxidado en medio ácido. Una serie de experimentos cinéticos se llevaron a cabo usando bromo como oxidante.

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

Las velocidades iniciales (v_0) de la reacción se determinaron en una serie de 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 (mmol L ⁻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
0,000	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 , H^+ and $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la ecuación de velocidad experimental, y el valor y las unidades de la constante de velocidad.

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

Ecuación de velocidad experimental:

k:

Nombre:

Código:

En experimentos similares se utilizaron cloro, ion bromato, peróxido de hidrógeno e ion cromato, como agentes oxidantes a 75 °C. La velocidad de reacción de estos procesos son análogas a la observada con bromo, las unidades de todas las constantes de velocidad son las mismas y sus valores son: $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Los experimentos también se realizaron en solución ácida de ditionato de sodio, sin ningún agente oxidante. Cuando se siguió el proceso por espectrofotometría UV, se observó la aparición de una nueva banda de absorción alrededor de 275 nm. Sin embargo, el ion bisulfato que es un producto presente en la reacción, no absorbe luz por encima de los 200 nm.

- f) Escribe la fórmula de las especies mayoritarias responsables de la nueva banda de absorción y escribe la ecuación química igualada de la reacción química que se produce en ausencia de oxidantes.

Especies:

Reacción:

En un experimento realizado para medir la absorbancia a 275 nm con concentraciones iniciales: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/L}$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/L}$, la temperatura fue de 75°C. Se encontró una curva de pseudo primer-orden con un tiempo de vida media de 10 horas y 45 minutos.

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

k:

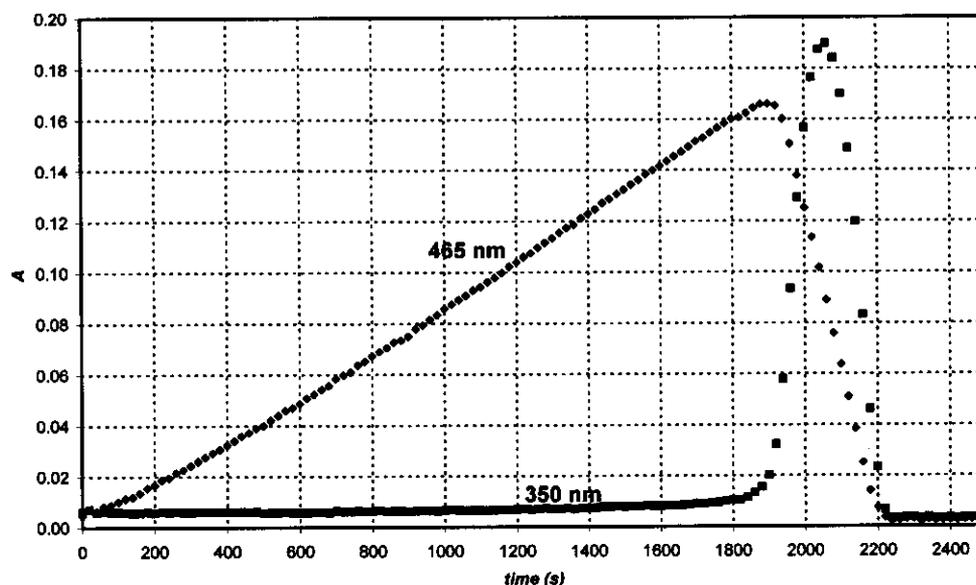
Sugiere una ecuación química igualada para la etapa determinante de la velocidad de la reacción en la que se usó un agente oxidante.

Etapas determinante de la reacción:

Cuando se utilizó el ion peryodato (el cual está presente como H_4IO_6^- en solución acuosa) como oxidante para el ion ditionato, se registraron las dos curvas cinéticas del gráfico a 75°C para el mismo experimento, a dos longitudes de onda diferentes. Las concentraciones iniciales fueron $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/L}$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/L}$. A 465 nm, sólo el I_2 absorbe y su coeficiente de absorptividad molar es $715 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 350 nm, sólo I_3^- absorbe y su coeficiente de absorción molar es de $11000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Longitud de la celda es de 0,874 cm.

Nombre:

Código:



h) Escribe la ecuación química igualada para todas las reacciones que ocurren en la región donde, a 465 nm, la absorbancia se incrementa y la región donde, a 465 nm, disminuye

Incremento:

Disminución:

Calcula el tiempo esperado para la máxima absorbancia de la curva cinética medida a 465 nm

t_{\max} :

Determina la relación esperada entre las pendientes de las regiones de incremento y de decrecimiento de la curva cinética medida a 465 nm

Relación de pendientes:

Nombre:

Código:

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

Una brillante estudiante olímpica, (Miss Z) tenía como proyecto de investigación medir la formación de complejos de todos los iones lantano(III) con nuevos ligandos.

El primer día registró el espectro de absorción UV-vis del Ce(III) y un ligando poco complejante. Notó que después de 12 horas de experimento se habían formado algunas 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 solución se mantenía en la celda del espectrofotómetro sin encender el instrumento. Después, Ms. Z colocó la solución en un matraz pequeño de cuarzo en el que sumergió un electrodo selectivo de 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 soluciones de NaCl con las que obtuvo los siguientes resultados:

c_{NaCl} (mol/ L)	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 basándote en la diferencia de potencial (E).

[Cl⁻] =

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

- 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 solución que contenga CeCl_3 (longitud de paso óptico: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Ms. Z preparó una solución 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 absorbancia y voltaje?

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

$E =$

Nombre:

Código:

Antes de realizar el experimento cuantitativo, Ms. Z recolectó el gas formado en una solución de naranja de metilo (indicador ácido-base y redox) cuidadosamente neutralizada. Aunque vió las burbujas en la solución, 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 $\pm 0,002$ y la de las medidas de potencial es de $\pm 0,3$ 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) Indica el valor numérico estimado de la variación de la concentración con el tiempo de Ce^{3+} , Cl^- , and 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 solución ácida de CeCl_3 que había usado antes. Midió el coeficiente de absorción molar del Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 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 , previo paso 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 horas la presión había subido a 114075 Pa. La temperatura del equipo era $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nombre:

Código:

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

n_{gas} :

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

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

Gas(es):

Reacción:

- h) ¿Cuál sería la presión final en la cámara si hubieran transcurrido 24 horas de llenado de la cámara antes de la ignición?

$p =$

- i) Calcula el rendimiento cuántico de la formación de producto en la solución de Ce(III)

Rendimiento cuántico:

Nombre:

Código:

Problema 9

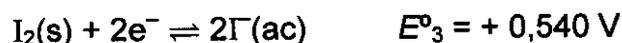
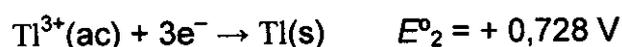
6 % del total

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

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

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

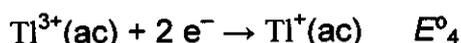
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



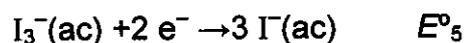
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$ es : $K_1 = 0,459$.

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

a) Calcula el potencial redox para las siguientes semi reacciones:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

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

Nombre:

Código:

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

Utilizando 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:

Reacción:

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 solución 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 solución del isómero más estable se trata con un reactivo fuertemente básico, se observa la formación de un precipitado negro. Cuando 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. Escribe una ecuación igualada para su formación.

Cálculos:

Nombre:

Código:

Fórmula:

Ecuación: