

40^a Olimpiada
Internacional de
Química

Problemas Teóricos

17 Julio 2008
Budapest, Hungary

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 Avogadro:	de $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ecuación de los gases ideales:	$pV = nRT$
Constante de los gases:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energía de Gibbs:	$G = H - TS$
Constante Faraday:	de $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Constant 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 de la escala Celsius:	273.15 K	Ley de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

En las constantes de equilibrio calculadas todas las concentraciones son relativas a la concentración standard de 1 mol/dm^3 . Considere todos los gases ideales a lo largo de todo el examen.

Tabla periódica con las masas atómicas relativa.

1																	18
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 28.98	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:

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. Solamente puede leerse el dato de su concentración. Utilizando un pH-metro se midió el pH y se observó que la concentración de protones hidrógeno coincidía con el dato de la etiqueta.

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

--	--	--	--

- 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.

pH:

Nombre:

Code:

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:

Code:

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

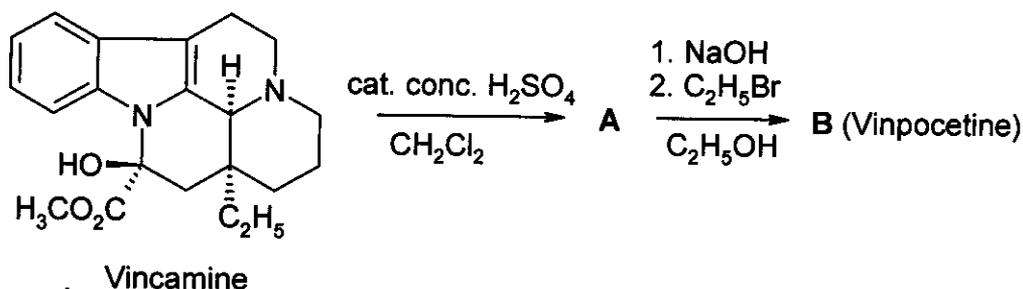
CEDTA:

Problema 3

6% del total

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

La Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) es un medicamento desarrollado en Hungría (entre los más vendidos). Su preparación involucra un precursor natural, (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que se aísla de una especie de vid, *vinca minor*. La transformación de (+)-vincamine en vinpocetine se lleva a cabo en dos pasos de acuerdo al esquema siguiente:



Todos los compuestos (A hasta 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) Propone las estructuras del compuesto A y de la vinpocetine (B).

A	B
---	---

El estudio del metabolismo de cualquier medicamento es parte sustancial de su documentación. Existen cuatro metabolitos mayoritarios que se forman a partir de la vinpocetine (B): C y D se forman por reacciones de hidrólisis o hidratación, mientras que E y F son productos de la oxidación.

Nombre:

Code:

Claves:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el sentido **C** >> **E** >> **D**. **F** no contiene hidrógeno ácido.
- Cada uno de los compuestos **C** y **E** presentan otros 3 estereoisómeros, mientras que por su parte, **D** y **F** presentan otros 7 estereoisómeros cada uno.
- **F** es un ion dipolar pentacíclico y presenta igual análisis elemental al de **E**: C 72,11%, H 7,15%, N 7,64%, O 13,10%.
- La formación de **E** a partir de **B** sigue un patrón electrofílico.
- La formación de **D** a partir de **B** es una reacción 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 regioisómero alternativo.

--

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 carbocatión (iones de tipo carbocatión). 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 carbocatión abierto (de estructura plana) se formará sólo si es terciario, bencílico o alílico.

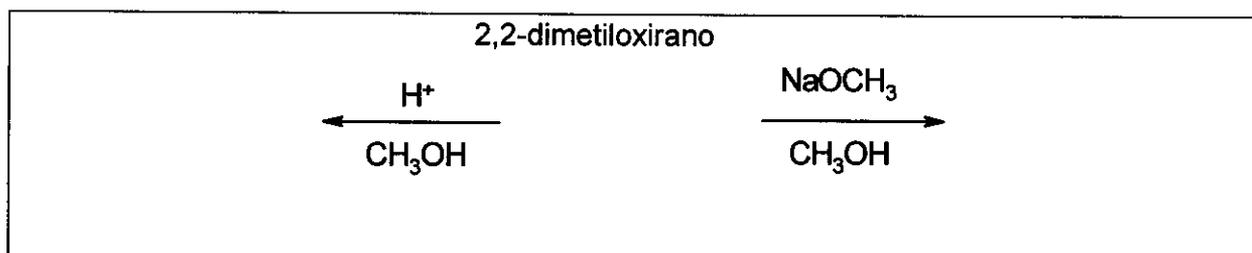
En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C-O menos impedido estéricamente.

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

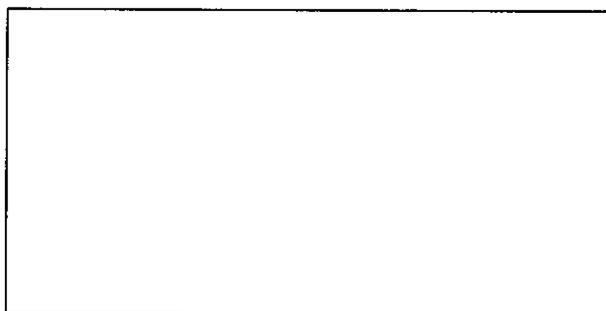
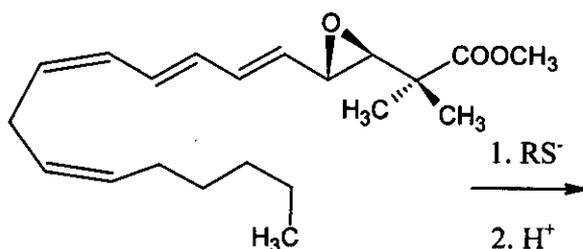
- a) Dibuja la estructura del 2,2-dimetiloxirano (1,2-epoxi-2-metilpropano) y de los productos predominantes que se forman por reacción con metanol a baja temperatura, catalizado por:

(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^-).

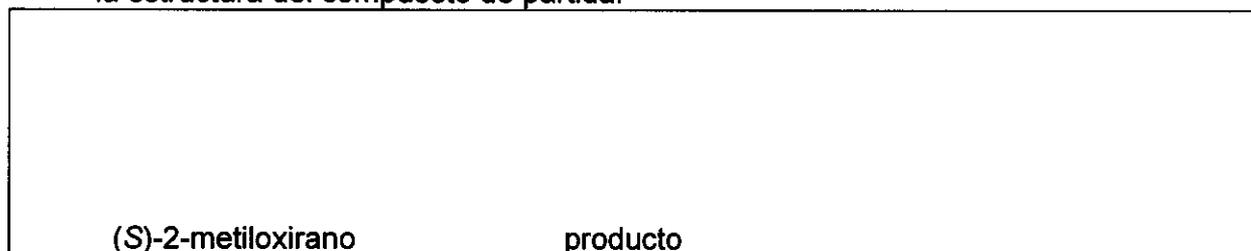


Nombre:

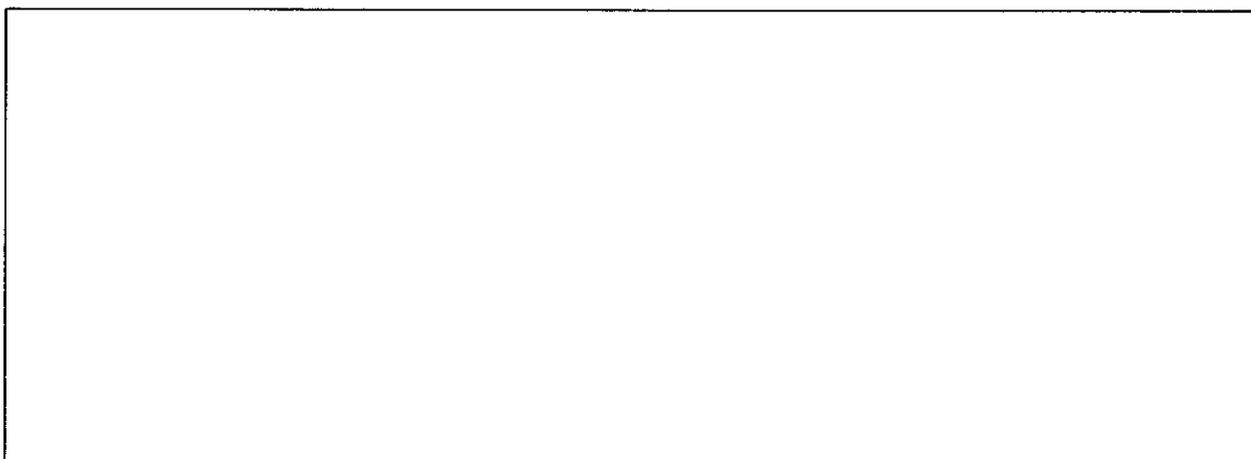
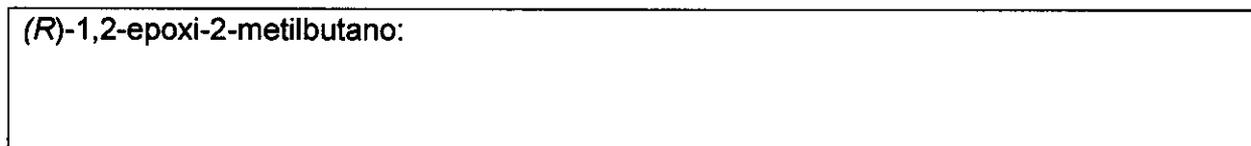
Code:

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).

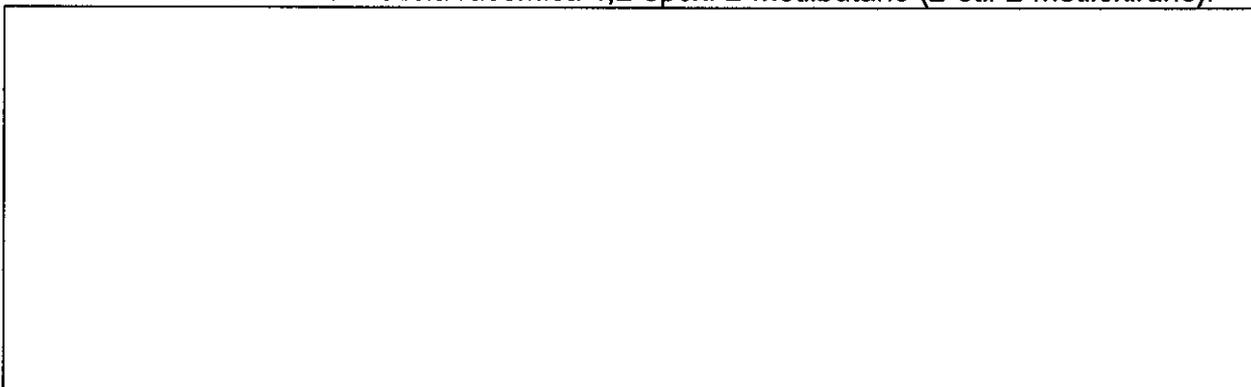
- c) Dibuja la(s) estructura(s) de (los) 1,4-dioxano derivado(s) más probable(s) cuando el compuesto de partida es (S)-2-metiloxirano ((S)-1,2-epoxipropano). Dibuja también la estructura del compuesto de partida.



- 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 epóxido reaccionante.



- e) Dibuja la(s) estructura(s) de (los) 1,4-dioxano(s) sustituidos cuando la reacción se lleva a cabo con la mezcla racémica 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 formulas de las sustancias desde **A** hasta **F**

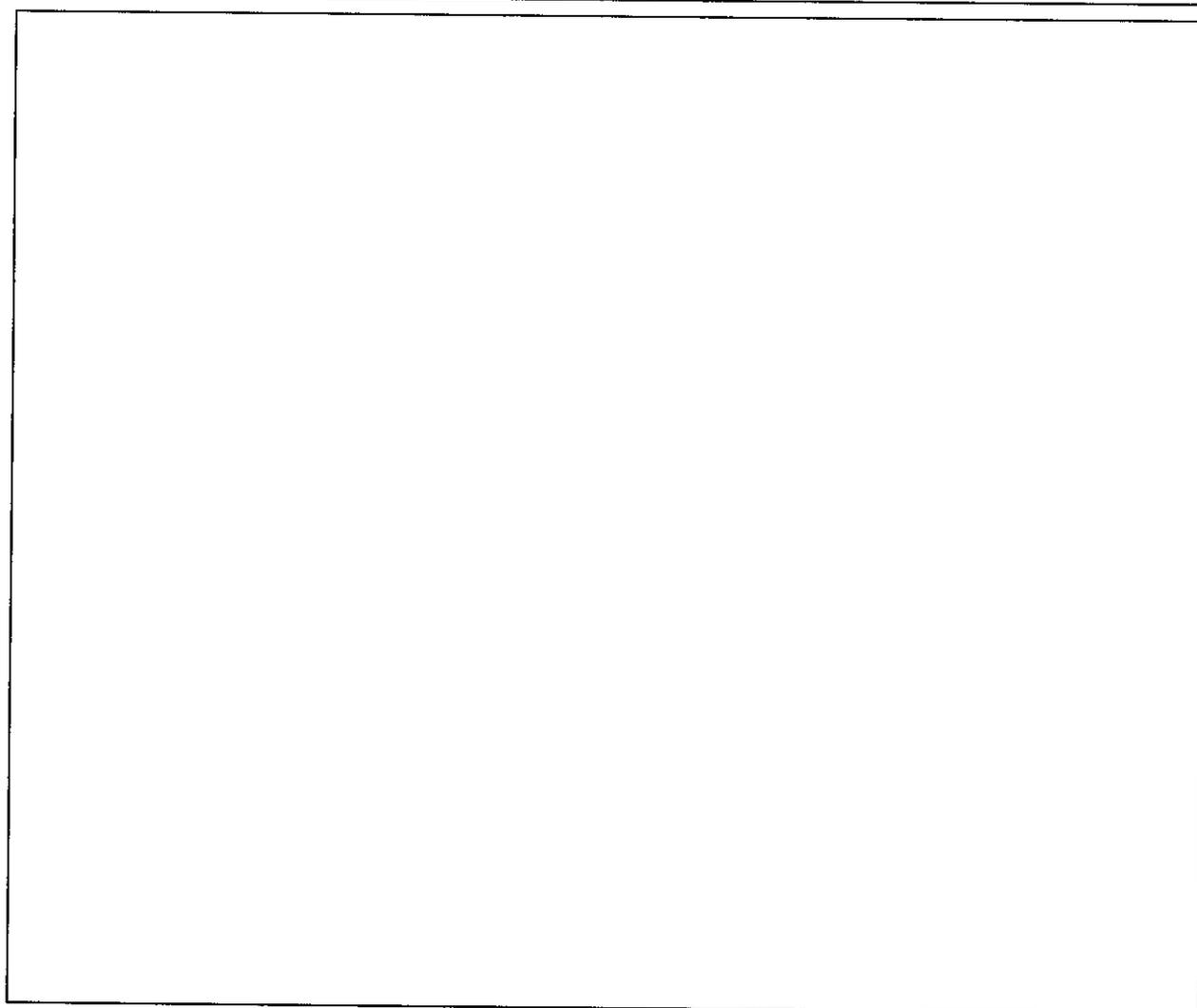
A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Nombre:

Code:



Problema 6**7% del total**

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

La formación de un precipitado verde espumoso puede ser observado cuando se burbujea dicloro gaseoso en agua y esta se lleva hasta el punto de fusión. Similares precipitados pueden ser formados con otros gases como el metano y los gases nobles. Estos materiales son interesantes debido a la gran cantidad del tan 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. Las moléculas de agua justo encima del punto de fusión forman una estructura con enlaces por puentes de hidrógeno. Las moléculas de gas se establecen en estas estructuras acomodándose en las cavidades de la estructura del agua, formando los denominados clatratos.

Los cristales clatratos de dicloro y metano tienen igual estructura. Su característica más importante es que forma estructuras cuya celda unidad es un cubo centrado en el cuerpo, en cuyos vértices y centro se encuentran dodecaedros de forma esférica constituidos por 20 moléculas de agua cada uno, los dodecaedros son interconectados por dos moléculas de agua que se encuentran en cada cara 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 de 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 todas las cavidades alojan una molécula de gas, ¿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 de este clatrato?

Nombre:

Code:

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 son posibles llenar 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 nos sirven para determinar las distancias entre los átomos cuando estos son enlazados 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

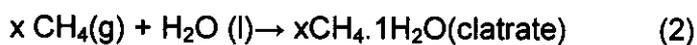
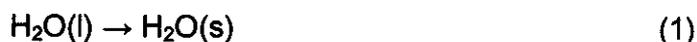
Nombre:

Code:

- f) Basado en el radio covalente y de van der Waals de estos átomos estime los límites inferior y superior para los valores de los radios promedios de las cavidades posibles. Muestre sus cálculos.

<p>_____ < radio de la cavidad A < _____ < radio de la cavidad B</p>

Considere los siguientes procesos



- g) ¿Qué signo le corresponde a las siguientes magnitudes molares en las reacciones anteriores a 4 °C? Coloque (-), (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	Problema 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

El ion ditionato ($S_2O_8^{2-}$) 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) Escriba las ecuaciones químicas ajustadas 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 esto le sigue la adición de Na_2CO_3 .

b) Escriba la ecuación química ajustada para la reacción que ocurre al adicionar el Na_2CO_3 .

Seguidamente, el ditionato de sodio es cristalizado mediante la evaporación de solvente. Los cristales se disuelven fácilmente en agua y no dan un precipitado en una solución de $BaCl_2$. Cuando el sólido es calentado y mantenido 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, ocurre una pérdida de peso del 41,34 %. El polvo blanco resultante se disuelve en agua y da un precipitado blanco al añadirle una solución de cloruro de bario.

c) Dé la fórmula de los cristales preparados y escriba las ecuaciones químicas balanceadas para los dos procesos que ocurren durante el calentamiento

Fórmula:

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

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

Nombre:

Code:

En experimentos similares, dicloro, ion bromato, peróxido de hidrógeno e ion cromato fueron usados como agentes oxidantes a 75 °C. La ecuación de velocidad para estas reacciones son análogas a la observada con dibromo, 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), y $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Los experimentos fueron también llevados a cabo 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 hidrógenosulfato, que es un producto de esta reacción, no absorbe luz por encima de los 200 nm.

- f) Escriba la fórmula de las especies mayoritarias responsables de la nueva banda de absorción y escriba la ecuación química ajustada de la reacción química que ocurre en ausencia de oxidantes.

Especies:

Reacción:

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

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

k:

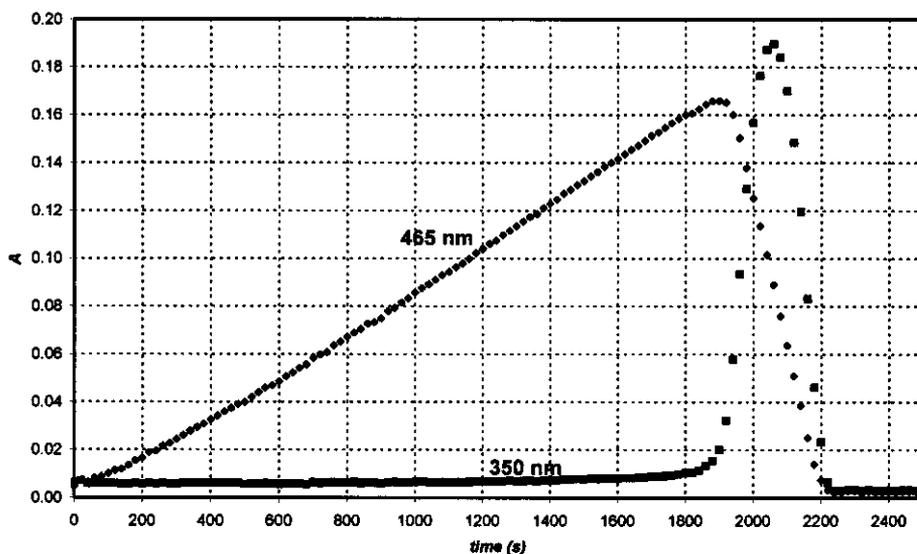
Sugiera una ecuación química ajustada para la etapa determinante de la velocidad de la reacción en la que se usó un agente oxidante.

Etapa determinante de la reacción:

Cuando el ion peryodato (el cual está presente como H_4IO_6^- en solución acuosa) fue usado como un oxidante para el ion ditionato, se registran las dos curvas cinéticas en el gráfico a 75°C en 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 absorptividad molar es de $11000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Longitud de la celda es de 0,874 cm.

Nombre:

Code:



h) Escriba la ecuación química ajustada 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:

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

t_{\max} :

Determine la relación esperada entre las pendientes de las regiones de ascenso y de descenso de la curva cinética medida a 465 nm

Relación de pendientes:

Problema 8

7 % of the 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 complejación 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 cloruros en una muestra desconocida con base en la diferencia de potencial (E).

[Cl⁻] =

Ms. Z también determinó el coeficiente de absortividad 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 la absorbancia y el potencial (en V)?

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

$E =$

Nombre:

Code:

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 vio 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 ± 0.002 y la de las medidas de potencial es de ± 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 relación de cambio para las concentraciones de 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 solución ácida de CeCl_3 que había usado antes. Midió la absorptividad 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

Nombre:

Code:

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 °C.

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 (termina el proceso de ignición) hasta la temperatura inicial la presión bajó a 104740 Pa.

Sugiere la(s) formula(s) del o los gas(es) formado(s) y recolectado(s) durante la iluminación. Escribe la ecuación química ajustada para la reacción química que se produjo con la iluminación a 254 nm.

Gas(es):

Reacción:

h) ¿Cuál sería la presión final después de transcurrido el proceso de ignición, si este comienza después de transcurrir 24 horas de llenado de la cámara?

$p =$

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

Rendimiento cuántico:

Problema 9

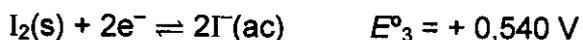
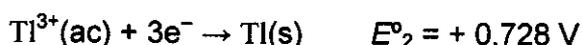
6 % del total

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

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

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

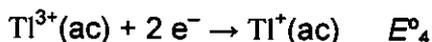
Los potenciales redox estándar para algunas semireacciones relevantes son:



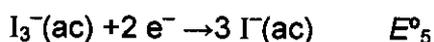
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(ac) \rightleftharpoons I_3^-(ac)$ es: $K_1 = 0,459$.

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

a) Calcule el potencial redox para las siguientes semireacciones:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

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

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

Nombre:

Code:

Con base en los potenciales redox estándar ¿cuál de los dos isómeros mencionados en la respuesta anterior es estable en condiciones estándar? Escriba 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) Escriba la reacción que ocurre cuando una solución del isómero más estable de yoduro de 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. 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. Escriba una ecuación ajustada para su formación.

Cálculos:

Nombre:

Code:

Fórmula:

Ecuación: