

40th International Chemistry Olympiad

40 OLIMPIADA INTERNACIONAL DE QUÍMICA

Problemas Teóricos

¡MUCHA SUERTE!
LEE CON CUIDADO Y TEN CALMA

17 Julio 2008
Budapest, Hungría

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 sólo 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 versión oficial en inglés, para realizar alguna consulta, está a tu disposición.

Constantes y Fórmulas

Constante de Avogadro:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ecuación del gas ideal:	$pV = nRT$
Constante de los gases:	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Energía de 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 del fotón:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Cero de escala Celsius:	273.15 K	Ley de Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

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 La-Lu	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 Ac-Lr	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: MEX-

Problema 1

6% del total

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

La etiqueta de una botella que contiene una solución acuosa diluida de un ácido, quedó dañada. Sólo puede leerse el dato de su concentración. Con un pH-metro se encontró que la concentración de ion hidronio coincidía con el dato de la etiqueta.

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

--	--	--	--

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

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1.99$

Marca la correcta Si No

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

pH:

Nombre:

Código: MEX-

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

Ácido acético : $pK_a = 4.76$

Marca la correcta

Si

No

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

pH:

Nombre:

Código: MEX-

- d) ¿Es posible que la solución sea de EDTA? (ácido etilen diamino tetraacético)?
Puedes utilizar aproximaciones razonables.

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

Marca la correcta

Yes

No

En caso afirmativo calcula su concentración.

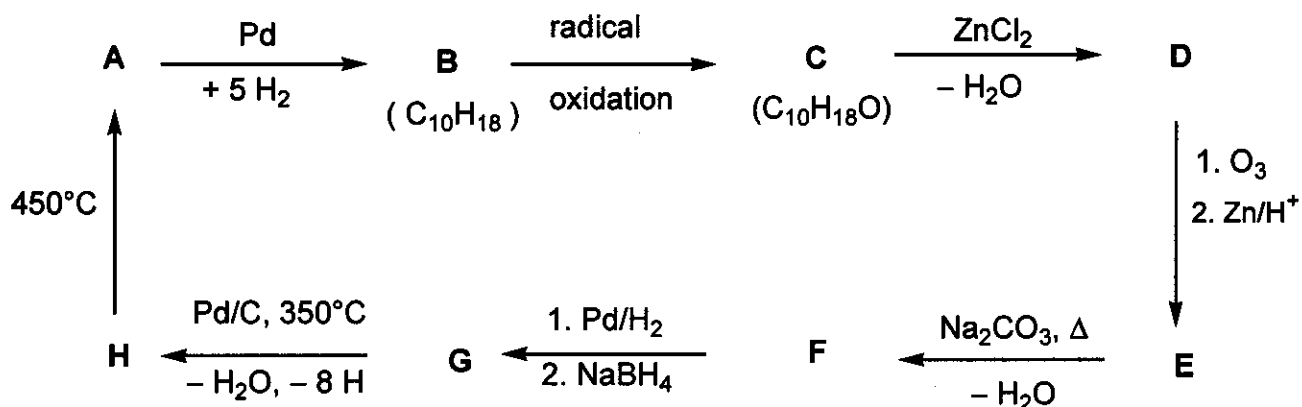
CEDTA:

Problema 2

7% del total

Prob 2
18

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



Pistas:

- 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.
- Se sabe que D y E contienen sólo dos tipos de grupos CH₂. (por espectroscopía de RMN ¹³C)
- Cuando una disolución de E se calienta con carbonato de sodio, se forma un intermediario inestable, que genera F por deshidratación.

Escribe aquí las fórmulas:

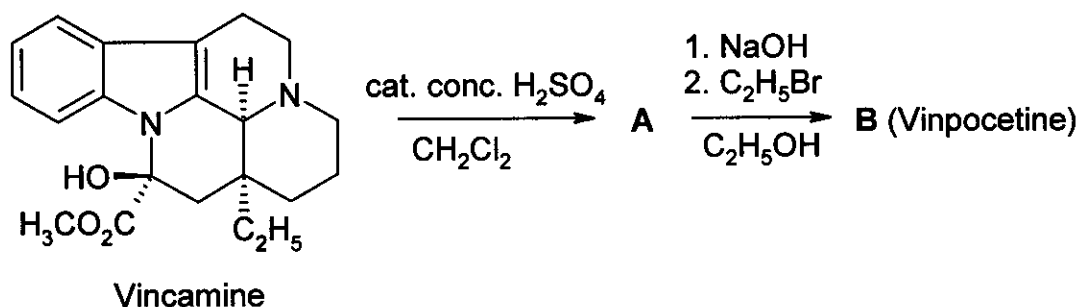
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% del total

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

Vinpocetina (Cavinton®, Calan®) es una de las drogas más vendidas, desarrollada en Hungría. Su preparación parte de un precursor natural, la (+)-vincamina ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), que se aísla de la planta, *vinca minor*. La transformación de la (+)-vincamina a vinpocetina se lleva al cabo en estos dos pasos:



Todos los compuestos (del A al F) son enantiómeros 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) Propón las estructuras para el intermediario (A) y para la vinpocetina (B).

A	B

El estudio del metabolismo 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 por reacciones de hidrólisis o de hidratación, mientras que E y F son productos de la oxidación.

Nombre:

Código: MEX-

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) Propón 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 en particular.

Problema 4

6% del total

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

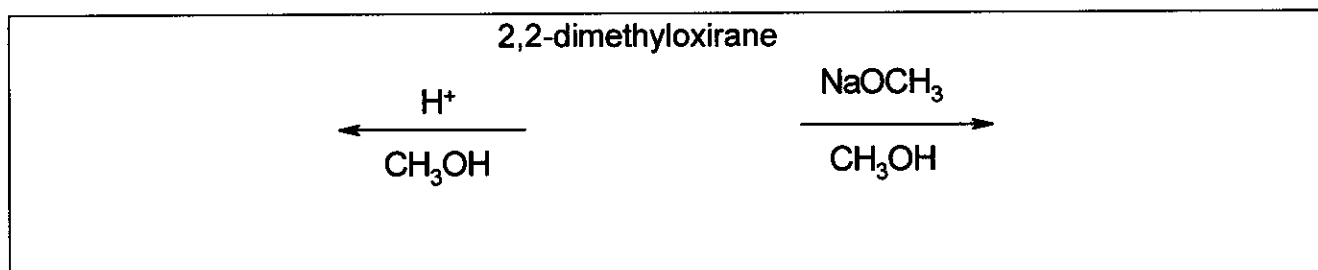
La principal ruta de transformación que sufren los oxiranos (epóxidos) es la apertura del anillo. Esta reacción se puede llevar a cabo de diversas maneras.

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

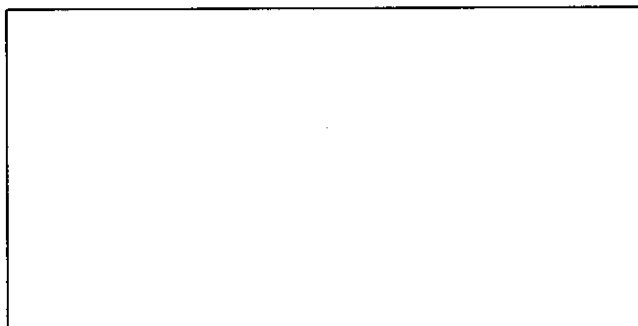
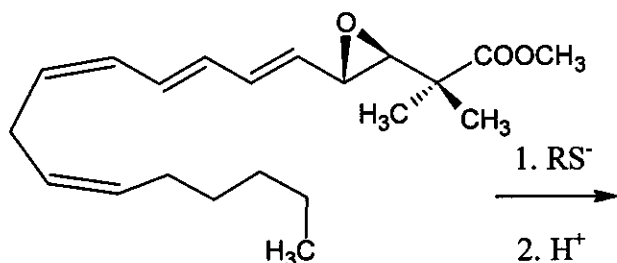
En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C-O menos impedido estéricamente.

Ten presente la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Usa **sólo** 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 de éste 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 ruta de reacción es la dimerización cíclica, que produce principalmente derivados

Nombre:

Código: MEX-

de 1,4-dioxano (anillos saturados de 6 miembros con dos átomos de oxígeno en posiciones 1,4).

- 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 café. 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 **A - F**

A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Nombre:

Código: MEX-

Ecuaciones

Problem 6**7% del total**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Prob 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. Precipitados semejantes se forman al burbujear sobre agua otros gases como metano y gases nobles. Estos materiales son interesantes porque 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 celda unitaria del cristal se puede representar como un arreglo cúbico centrado en el cuerpo construido por estos dodecaedros, que son prácticamente esféricos. Los dodecaedros se conectan mediante moléculas de agua adicionales situadas sobre las caras de la celda unitaria. Hay dos moléculas de agua sobre cada cara de la celda unitaria cuya arista 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 de cavidad (B), de las que existen 6 por cada celda unitaria.

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

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

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?

Cálculo:

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?

Cálculos

Nombre:

Código: MEX-

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? Marca una ó más casillas.

Algunas A Algunas B Todas las A Todas las B

Los radios covalentes reflejan las distancias entre los átomos cuando están 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

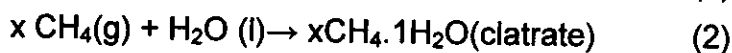
Nombre:

Código: MEX-

- f) Con base en los radios covalentes y en los de van der Waals de estos átomos estima el límite superior e inferior de los valores promedio de los radios de las posibles cavidades. Muestra tu razonamiento.

$< r(A) <$	$< r(B)$
------------	----------

Considere los siguientes procesos



- g) ¿Qué signo le corresponde en las reacciones anteriores y en la dirección que se indica, a 4 °C, a las siguientes magnitudes molares (_m)? 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	Prob 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 burbujeando continuamente dióxido de azufre en agua enfriada con hielo mientras se añade poco a poco dióxido de manganeso. Así se forman los iones sulfato y ditionato.

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

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

b) Escribe la ecuación química balanceada para la reacción que tiene lugar 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 con 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 tampoco da precipitado con 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 con una disolución de $BaCl_2$.

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

Fórmula:

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

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

Nombre:

Código: MEX-

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 balanceada 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 rapidez experimental y el valor y unidades de la constante de rapidez.

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

Ecuación de rapidez experimental:

k :

Nombre:

Código: MEX-

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 rapidez de estos procesos son análogas a la observada para el bromo y las unidades de todas las constantes de rapidez 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), and $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

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 balanceada 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: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/L}$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/L}$, 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.

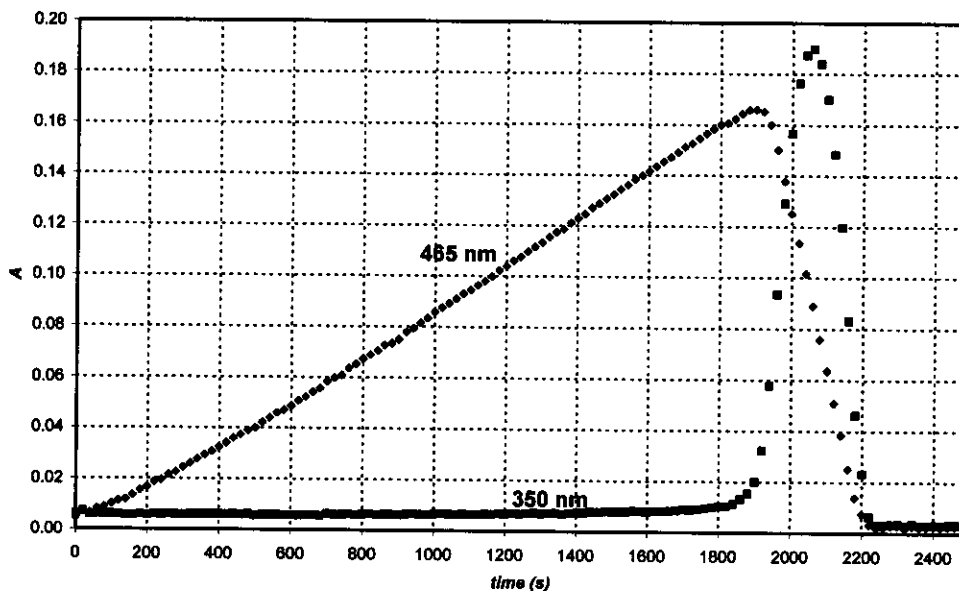
- g) Calcula la constante de rapidez de la reacción.

k :

Sugiere una ecuación química balanceada que represente la etapa determinante de la rapidez en la reacción cuando se utiliza un agente oxidante.

Etapa determinante de la rapidez:

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 a dos longitudes de onda diferentes, en un mismo experimento a 75 C. Las concentraciones iniciales eran: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/L}$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/L}$. A 465 nm, solamente absorbe el I_2 y su absorptividad molar es $715 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A 350 nm, solamente absorbe el I_3^- y su absorptividad molar es $11000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La longitud de paso óptico fue 0.874 cm.



- h) Escribe las ecuaciones químicas balanceadas 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 disminuye.

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 entre las regiones de aumento y disminución de la curva cinética, cuando se mide a 465 nm

Relación de pendientes:

Problema 8

7 % del total

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

Una brillante estudiante olímpica mexicana, (Ms Z) tenía como proyecto de investigación medir la complejación de todos los iones lantano(III) con nuevos ligantes.

El primer día registró el espectro de absorción UV-vis del Ce(III) y un ligante 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 ligante no era necesaria para que las burbujas se formaran y continuó sus experimentos con una solución de CeCl_3 previamente acidificada. Observó que no 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 las diferencias de potencial medido (E).

[Cl⁻] =

Ms. Z también determinó la absortividad molar a 295 nm para

Ce^{3+} ($\epsilon = 35.2 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y, como 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 contuviera 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: MEX-

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 ± 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 of Ce^{3+} , Cl^- , and H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$d[\text{H}^+]/dt = \underline{\hspace{2cm}}$$

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?

Nombre:

Código: MEX-

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 $22.0 \text{ }^\circ\text{C}$.

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 bajado a 104740 Pa .

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

Gas(es):

Reacción:

h) ¿Cuál sería la presión final en la cámara, después de la ignición, si hubieran transcurrido 24 horas para llenar la cámara antes de la ignición?

$p =$

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

Rendimiento cuántico:

Problema 9

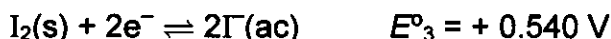
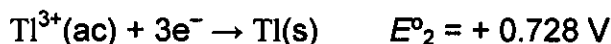
6 % del total

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

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

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

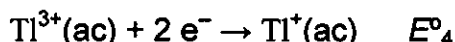
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



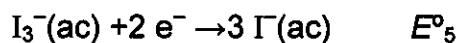
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$ es : $K_1 = 0.459$.

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

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



$E^o_4 =$



$E^o_5 =$

b) Escribe las formulas 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.

Nombre:

Código: MEX-

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

Con base 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:

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 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. Escribe una ecuación balanceada para su formación.

Cálculos:

Nombre:

Código: MEX-

Fórmula:

Ecuación :