

40° Olimpiáda
Internacional de
Química

Examen Teórico

17 de Julio de 2008
Budapest, Hungría

Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada hoja.
- Tienes 5 horas para trabajar con los problemas. Comienza solo cuando te den la orden de START.
- Usa solamente el lápiz y calculadora que te han provisto.
- Todos los resultados deben ser escritos en los recuadros apropiados. Cualquier cosa escrita fuera de ellos no será considerada. Usa el reverso de las hojas para borrar.
- Escribe los cálculos relevantes en los recuadros apropiados cuando sea necesario. Si escribes solamente los resultados finales correctos en los problemas complicados, no recibirás puntaje.
- Al terminar el examen, debes poner las hojas en el sobre provisto. No cierres el sobre.
- Debes parar el trabajo inmediatamente cuando te den la orden de STOP. Una demora de 3 minutos en parar puede llevar a la cancelación de la prueba.
- No dejes el asiento hasta que los supervisores te autoricen.
- Este examen tiene 26 páginas.
- La versión oficial en Inglés está disponible, si la solicitas.

Constantes y Fórmulas

Número de Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ecuación de estado de 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 de Faraday	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{celda}}^\circ$	
Constante de Planck	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Ecación 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 K	Ley de Lambert-Beer	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones se refieren a la concentración estándar de 1 mol/dm³. Considera siempre gases ideales a lo largo del examen.

Tabla Periódica con masas atómicas relativas

1 H 1.008																	18 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 -			

Problema 1**6% del total**

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

El rótulo de una botella que contiene una solución acuosa diluida de un ácido resultó dañado. Sólo su concentración era legible. Usando un pH-metro, una medición rápida mostró que la concentración de iones hidrógeno era igual al valor que figuraba en el rótulo.

- a) Escribe las fórmulas de cuatro ácidos que podrían estar en la solución considerando que el pH cambia en una unidad al diluir diez veces.

--	--	--	--

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

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1,99$

SI NO

Si la respuesta es SI, calcula el pH (o al menos trata de estimarlo) y muestra tu trabajo.

pH:

Nombre:

Código: ARG-

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

Ácido acético: $pK_a = 4,76$

SI NO

Si la respuesta es SI, calcula el pH (o al menos trata de estimarlo) y muestra tu trabajo.

pH:

Nombre:

Código: ARG-

- d) ¿Es posible que la solución contuviera EDTA (ácido etilendiaminotetraacético)?
Puedes usar aproximaciones razonables.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$

SI NO

Si la respuesta es SI, calcula la concentración.

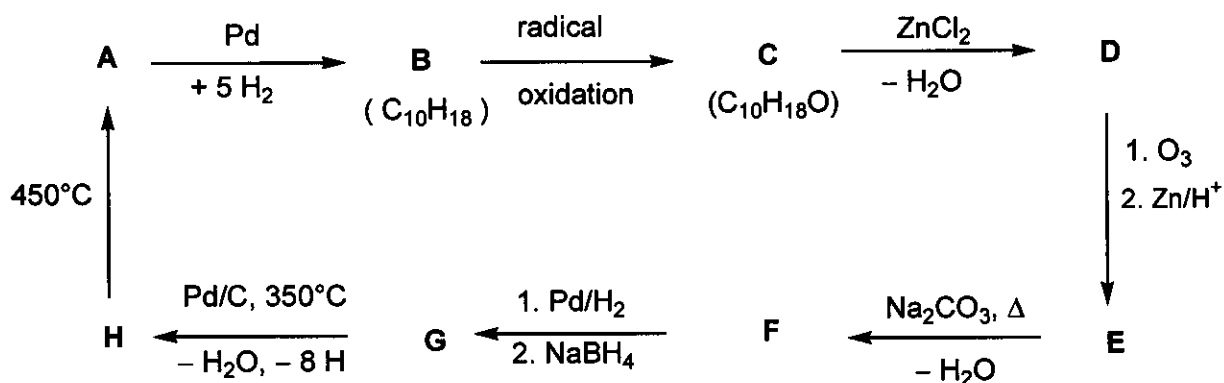
CEDTA:

Problema 2

7% del total

Problema 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 bien conocido.
- Una solución de C en hexano reacciona con sodio (se observa evolución 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.

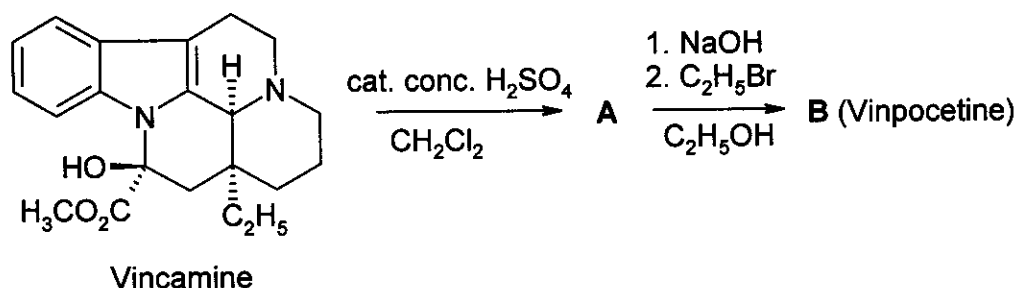
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% del total

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

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 a 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 intermediario A y de la vinpocetine (B).

A	B
---	---

El estudio del metabolismo de cualquier medicamento es parte sustancial de su documentación. Existen cuatro metabolitos principales 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 oxidación.

Nombre:

Código: ARG-

Claves:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el sentido **C** >> **E** >> **D**. **F** no contiene un hidrógeno ácido.
- Cada uno de los compuestos **C** y **E** presenta otros 3 estereoisómeros, mientras que por su parte, **D** y **F** presentan otros 7 estereoisómeros cada uno.
- **F** es un zwitterión 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) Propone una estructura *posible* 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 de un 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.

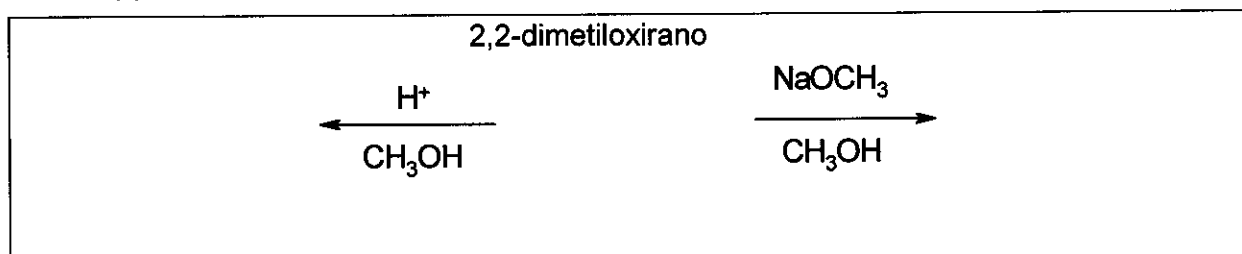
Bajo condiciones de catálisis ácida, las reacciones ocurren a través de especies de tipo catiónico (iones de tipo carbonio). Para epóxidos sustituidos, la dirección de la apertura del anillo (el enlace C-O que se rompe), depende de la estabilidad del intermediario. A mayor estabilidad del intermediario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

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

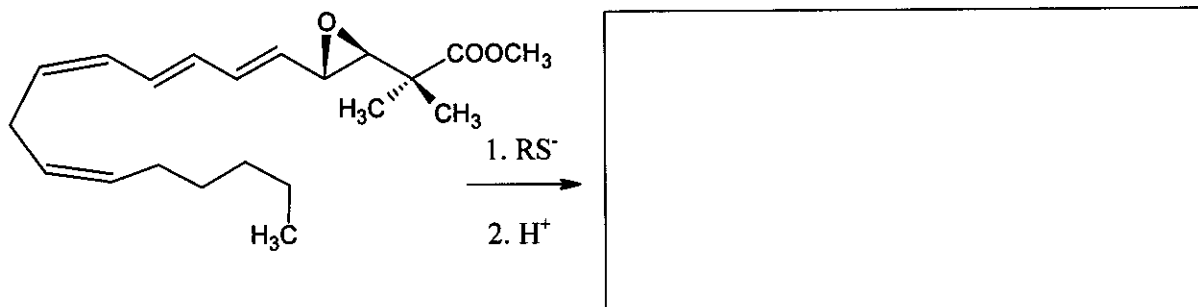
Ten presente la estereoquímica a lo largo de todo el problema. Usa **solamente** los símbolos \blacktriangleleft \cdots --- para describir la estereoquímica cuando sea necesario.

- 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 anillo del epóxido del siguiente leucotrieno con un tiolato (RS^-).

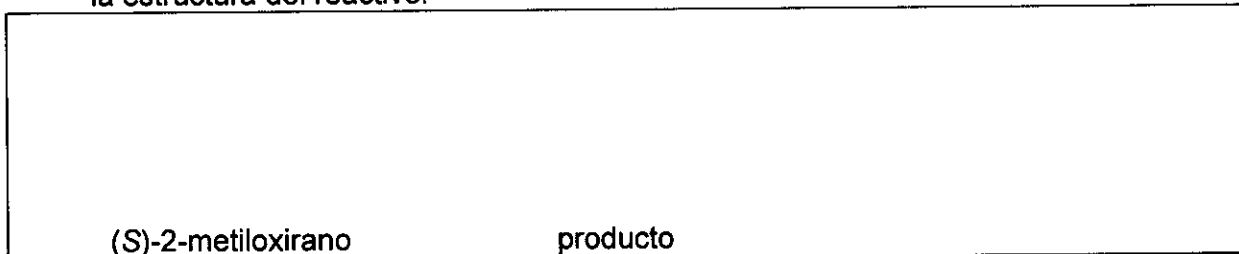


Nombre:

Código: ARG-

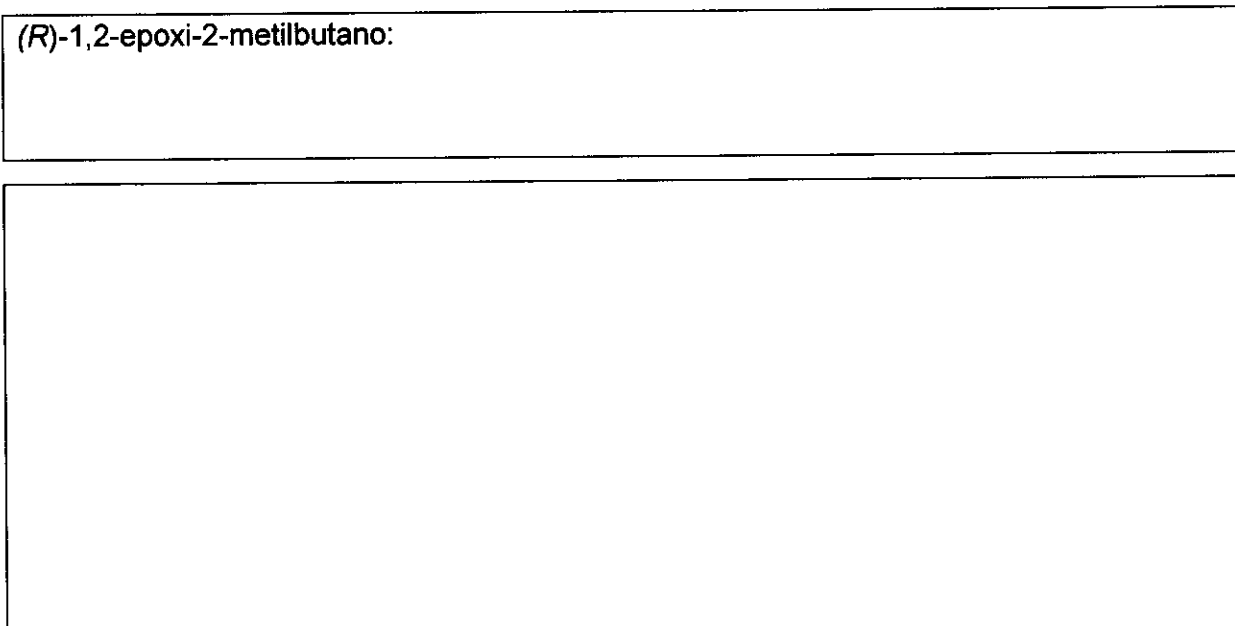
También pueden usarse algunos aluminosilicatos ácidos porosos para catalizar la transformación de oxiranos de alquilo. Además de la apertura del anillo, se observa que la principal reacción es la dimerización cíclica, que produce principalmente derivados de 1,4-dioxano (anillos saturados de 6 miembros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

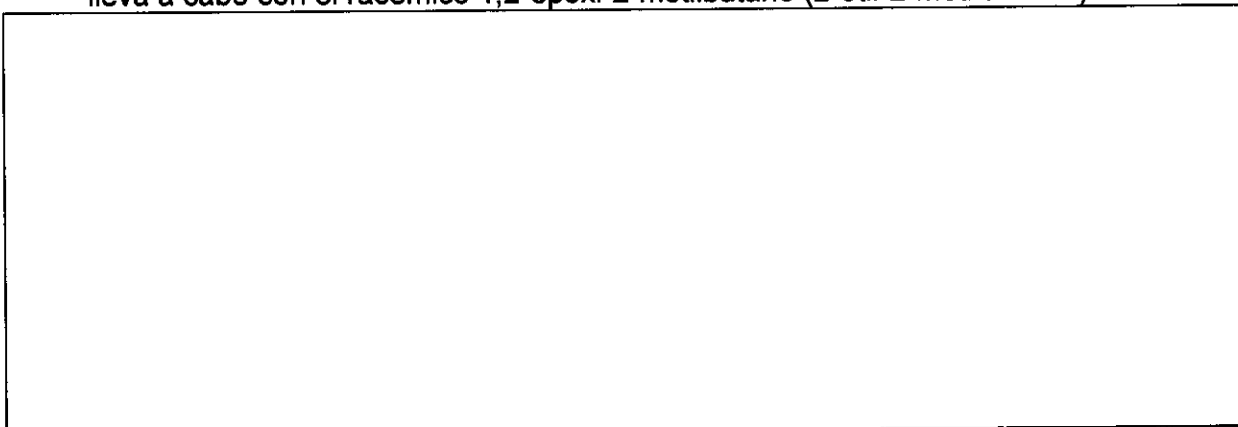


- d) Dibuja la(s) estructura(s) de(los) 1,4-dioxano(s) sustituido(s) cuando el epóxido reaccionante es (R)-1,2-epoxi-2-metilbutano ((R)-2-etil-2-metiloxirano). Dibuja también la estructura del reactivo.

(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).



Problema 5

7% del total

5a	5b	Problema 5
67	33	100

A and **B** son sustancias cristalinas de color blanco. Ambas son altamente solubles en agua y pueden ser calentadas moderadamente (hasta 200 °C) sin alteraciones, pero ambas se descomponen a mayor temperatura. Si se agrega una solución acuosa de 20,00 g de **A** (que es ligeramente básica, $\text{pH} \approx 8,5-9$) a una solución 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 luego de filtrar, lavar y secar. El líquido filtrado es esencialmente neutro, y genera un color marrón al reaccionar con una solución ácida de KI. Cuando se hierve, el líquido filtrado se evapora sin dejar residuo alguno.

El sólido blanco **D** puede prepararse por calentamiento de **A** en ausencia de aire. La reacción exotérmica de **D** con agua genera una solución incolora. Esta solución, si se la mantiene en un recipiente abierto, precipita lentamente un sólido blanco **E**, quedando solamente agua en el sobrenadante. Mediante exposición prolongada al aire a temperatura ambiente, el sólido **D** también se transforma en **E**. Sin embargo, al calentar **D** en presencia de aire a 500 °C se produce una sustancia blanca diferente **F**, que es apenas soluble en agua, y tiene una masa de solo el 85,8% del **E** formado a partir de la misma cantidad de **D**. **F** genera color marrón al reaccionar con una solución ácida de KI.

E puede convertirse de vuelta en **D**, pero se requiere para ello una ignición arriba de 1400 °C. La reacción entre **B** y **D** en agua forma el precipitado **C**, y es acompañada por un olor característico.

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

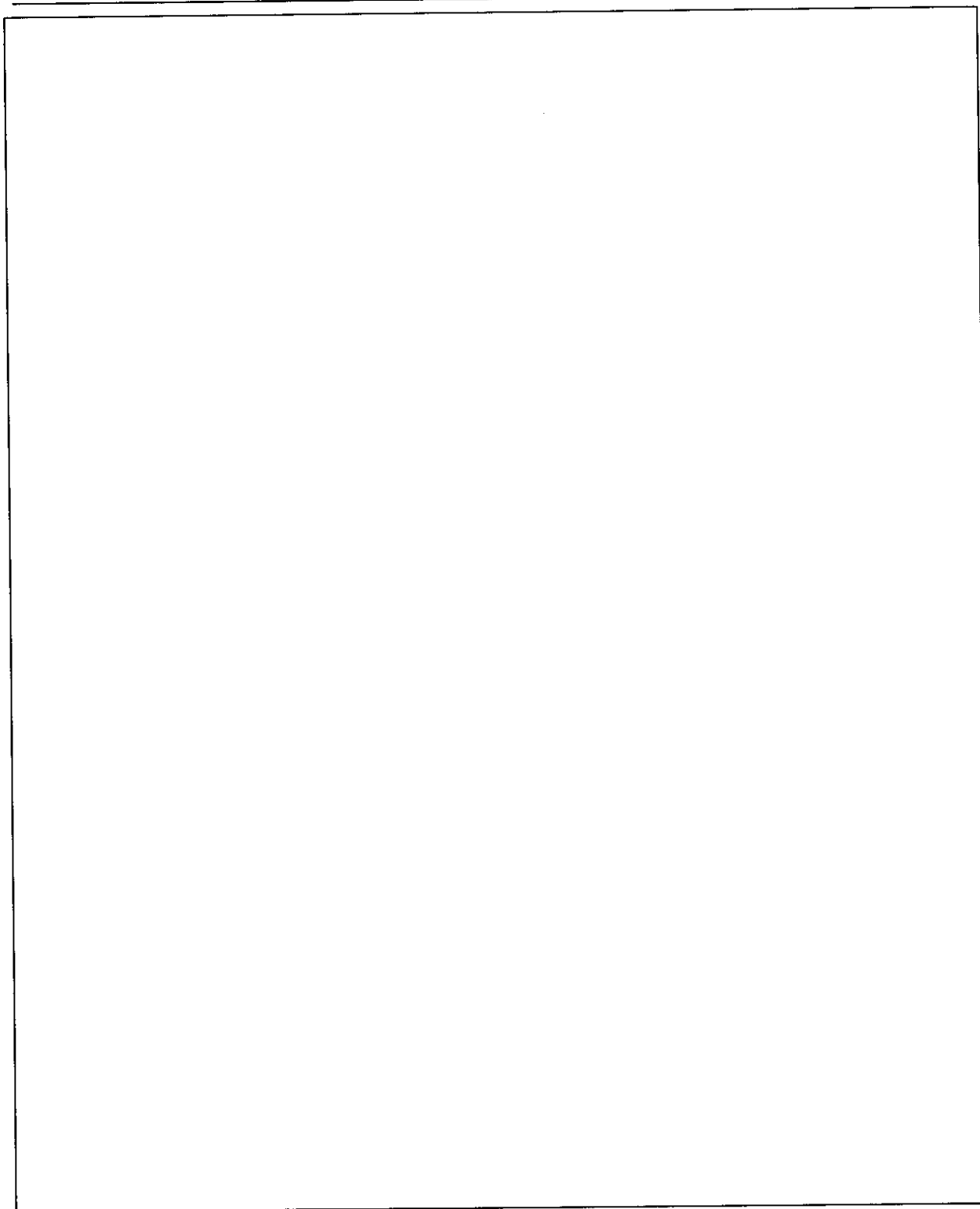
A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Nombre:

Código: ARG-



Problema 6**7% del total**

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

Se observa un precipitado sólido esponjoso, de color verdoso, al burbujear cloro en agua cerca de su punto de congelamiento. Se forman precipitados similares con otros gases como metano y gases nobles. Estos materiales son interesantes, porque se supone que existen vastas cantidades de metano-hidratos en la naturaleza (comparables en cantidad con otros depósitos de gas natural).

Todos estos precipitados presentan estructuras relacionadas. Justo por encima de su punto de congelación, las moléculas de agua forman una estructura de puentes-hidrógeno. Las moléculas del gas estabilizan esta red ubicándose en las cavidades grandes que ofrece la estructura ordenada del agua. Así se forman los llamados clatratos.

Los cristales de los clatratos de cloro y de metano presentan la misma estructura. Las principales características se refieren a los dodecaedros formados por 20 moléculas de agua. La celda unidad del cristal puede ser descripta como una red cúbica centrada en el cuerpo, construida a partir de estos dodecaedros, que pueden considerarse aproximadamente como esferas. Los dodecaedros se conectan a través de moléculas de agua adicionales localizadas en las caras de la celda unidad. Se encuentran dos moléculas de agua en cada cara de la celda unidad. Esta celda tiene una arista de 1,182 nm.

Hay dos tipos de cavidades en esta estructura. El primero es el espacio interno en los dodecaedros, (A). Estas cavidades son algo más pequeñas que las otras cavidades de tipo (B), de las cuales existen 6 en cada celda unidad.

a) ¿Cuántas cavidades de tipo A hay en una celda unidad?

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

c) Si todas las cavidades contienen una molécula-huésped, ¿cuál es la relación del número de moléculas de agua al número de moléculas-huesped?

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

Nombre:

Código: ARG-

Densidad:

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

Relación:

¿Qué cavidades esperas que se llenen en un hidrato de cloro cristalino perfecto? Marque una o más opciones.

- Algunas A Algunas B Todas las A Todas las B

Los radios covalentes reflejan las distancias interatómicas cuando los átomos se unen covalentemente. Los radios de "no-uniión" o de van der Waals expresan una medida del tamaño atómico cuando no se unen covalentemente (modelados como esferas rígidas).

Atomo	Radio covalente (pm)	Radio de "no-uniión" (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

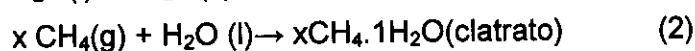
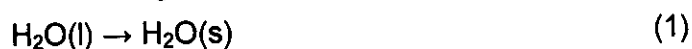
Nombre:

Código: ARG-

- f) Considerando los radios covalente y de "no-uni3n" de estos 3tomos, estima los l3mites inferior y superior para los radios promedio de las cavidades, donde sea posible. Muestra tu razonamiento.

$\langle r(A) \rangle <$	$\langle r(B) \rangle$
--------------------------	------------------------

Considera los siguientes procesos



- g) ¿Cu3les son los signos de las siguientes cantidades molares, referidas a las reacciones (1) Y (2) en el sentido indicado, a 4 °C? Marca con signo -, cero (0) o signo +.

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

Problema 7

8% del total

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

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

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

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

- b) Escribe la ecuación química balanceada para la reacción que ocurre al agregar Na_2CO_3 .

A continuación se cristaliza el ditionato de sodio evaporando parte del solvente. Los cristales obtenidos se disuelven fácilmente en agua y no generan precipitado con una solución 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 con una solución de $BaCl_2$. Si otra muestra de los cristales originales 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 solución de $BaCl_2$.

- c) Indica la composición de los cristales obtenidos y escribe las ecuaciones químicas balanceadas para los dos procesos que ocurren al calentar.

Fórmula:

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

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

Nombre:

Código: ARG-

Aunque termodinámicamente el ion ditionato es un agente reductor bastante bueno, a temperatura ambiente no reacciona con los oxidantes en solución. Sin embargo a 75 °C puede oxidarse en soluciones ácidas. Usando 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)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (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, así como el valor de la constante de velocidad, con sus unidades.

Orden de reacción para Br_2 :

para H^+ :

para $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:

Ecuación de velocidad experimental:

k:

Nombre:

Código: ARG-

En experimentos similares, se han usado como agentes oxidantes el cloro, el ion bromato, el peróxido de hidrógeno y el ion cromato 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: $2,53 \times 10^{-5}$ (Cl_2); $2,60 \times 10^{-5}$ (BrO_3^-); $2,56 \times 10^{-5}$ (H_2O_2) and $2,54 \times 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

También se llevaron a cabo experimentos en soluciones ácidas de ditionato de sodio, sin ningún agente oxidante. Al seguir estos procesos usando espectrofotometría UV, se observó la aparición lenta de una banda de absorción nueva a 275 nm. Aunque el ion hidrógeno-sulfato (bisulfato) es un producto detectable de la reacción 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 que ocurre en ausencia de los oxidantes.

Especie:

Reacción:

Se realizó un experimento para medir la absorbancia en función del tiempo, a 275 nm, con concentraciones iniciales: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$, a la temperatura de 75 °C. Se obtuvo una representación de pseudo-primer orden con una vida media de 10 horas y 45 minutos.

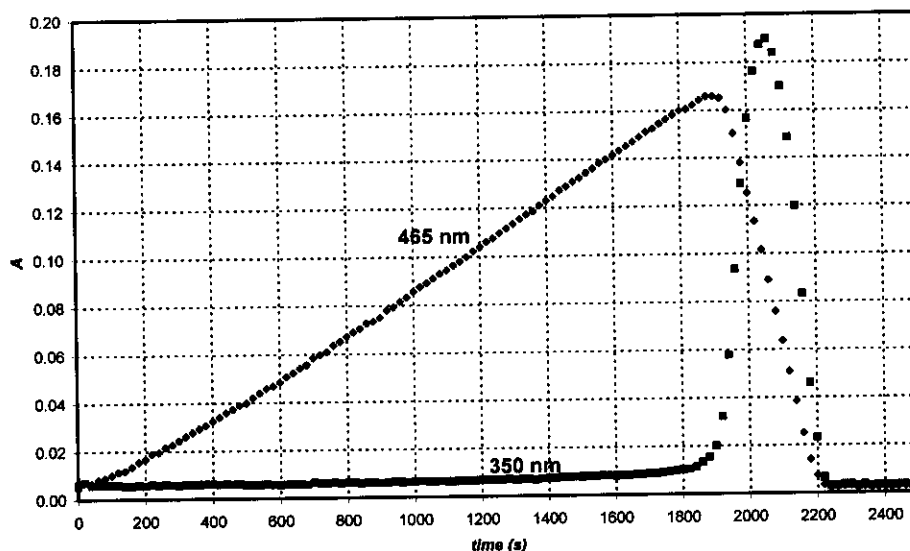
- g) Calcula la constante de velocidad de la reacción.

k:

Sugiere una ecuación química balanceada para la etapa determinante de la velocidad, en las reacciones que transcurrieron usando un agente oxidante.

Ecuación de la etapa determinante de la velocidad:

Cuando el ión periodato (que existe en solución acuosa como H_4IO_6^-) se usa como oxidante del ión ditionato, se obtienen las dos curvas cinéticas representadas en la página siguiente. Estas curvas se obtuvieron en el mismo experimento y a dos longitudes de onda diferentes, a 75 °C. Las concentraciones iniciales fueron: $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. A 465 nm, solamente absorbe el I_2 , y su coeficiente de absorción molar es $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A 350 nm, solamente absorbe el I_3^- , y su coeficiente de absorción molar es $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El camino óptico fue 0,874 cm.



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

Cuando aumenta:

Cuando disminuye:

Calcula el tiempo esperado para alcanzar el máximo de absorbancia de la curva cinética, medida a 465 nm.

t_{\max} :

Estima la relación de las pendientes correspondientes a las reacciones de aumento y disminución de la curva cinética, medidas a 465 nm

Relación de pendientes:

Problema 8

7 % del total

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

Una brillante estudiante olímpica, 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-vis del Ce(III) y un ligando notoriamente poco complejante. Notó que después de 12 horas se habían formado algunas pequeñas burbujas en la celda cerrada. Descubrió que la presencia del ligando no era necesaria para ver la formación de burbujas y continuó sus experimentos con una solución de CeCl_3 acidificada. Las burbujas nunca se formaban cuando la solución se mantenía en la celda del espectrofotómetro sin encender el instrumento. Después, Miss Z usó un pequeño matraz de cuarzo en el que sumergió un electrodo selectivo de iones cloruro, del cual podía extraer muestras regularmente para medidas espectrofotométricas. Calibró el electrodo selectivo de iones cloruro usando dos soluciones diferentes de NaCl y 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 ión cloruro en una muestra desconocida a partir de la diferencia de potencial (E) medida.

[Cl⁻] =

Miss Z también determinó el coeficiente de absorción 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 solución que contenga CeCl_3 (camino óptico: 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Miss Z preparó una solución que contenía 0,0100 mol/dm³ de CeCl_3 y 0,1050 mol/dm³ 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 el voltaje?

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

$E =$

Nombre:

Código: ARG-

Antes del experimento cuantitativo, Miss Z recogió el gas formado en una solución cuidadosamente neutralizada de naranja de metilo (indicador ácido-base y redox). Aunque observó las burbujas en la solución, el color no cambió ni decayó 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 precisión 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) Estima la velocidad promedio del cambio de las concentraciones de Ce^{3+} , Cl^- , y H^+ .

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

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

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

Al día siguiente, Miss 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+} a 254 nm: $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

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

El equipo le permitió conducir el gas a través de un tubo desecador que eliminó trazas de vapor de agua, y luego a una cámara cerrada de 68 cm^3 . La 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. Al cabo de 18 horas la presión llegó a 114075 Pa. La temperatura del equipo era $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nombre:

Código: ARG-

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

n_{gas} :

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

Sugiere la(s) formula(s) del o los gas(es) formado(s) y recolectado(s). Escribe la ecuación balanceada para la reacción química original que ocurrió bajo iluminación.

Gas(es):

Reacción:

h) ¿Cuál sería la presión final después de la ignición si la cámara hubiese sido llenada durante 24 horas antes de la ignición?

$p =$

i) Calcula el rendimiento cuántico de la formación de productos en la solución de Ce(III).

Rendimiento cuántico:

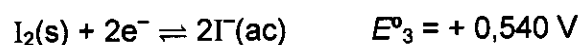
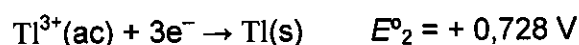
Problema 9

6 % del total

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

El talio existe en dos diferentes estados de oxidación: Tl^+ y Tl^{3+} . En solución acuosa, los iones ioduro se combinan con el yodo para formar iones triioduro (I_3^-).

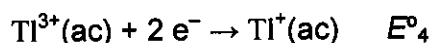
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



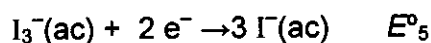
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$ es : $K_1 = 0,459$.

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

a) Calcula el potencial redox para las siguientes reacciones:



$E^\circ_4 =$



$E^\circ_5 =$

b) Escribe las fórmulas empíricas de todos los compuestos neutros teóricamente posibles que contienen un ion talio y cualquier número de iones ioduro y/o triioduro como aniones.

Nombre:

Código: ARG-

Una de las fórmulas empíricas puede corresponder a dos compuestos diferentes. ¿Cuál es?

En base a los potenciales redox estándar ¿cuál de los dos isómeros mencionados en la respuesta anterior es el estable en condiciones estándar? Escribe la reacción química para la isomerización del otro isómero de ioduro de talio.

Más estable:

Reacción de 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 solución del isómero más estable de ioduro de talio es tratada 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 de este compuesto? Muestra tus cálculos. Escribe una ecuación balanceada para su formación.

Nombre:

Código: ARG-

Fórmula:

Ecuación: