

40th International
Chemistry Olympiad

Problemas Teóricos

17 de Julio 2008

Budapest, Hungria

Instrucciones

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

Constantes y Fórmulas

Constante de Avogadro:

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

Ecuación de los gases Ideales:

$$pV = nRT$$

Constante de los gases:

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

Energía Gibbs:

$$G = H - TS$$

Constante de Faraday:

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

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

Constante de Planck:

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

Ecuación de Nernst:

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

Velocidad de la luz:

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

Energía de un fotón:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Cero en la escala Celsius:

$$273.15 \text{ K}$$

Ley de Lambert-Beer:

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

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

Tabla Periódica con masas atómicas relativas

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Name:

Code: ESP-

Problema 1

6% del total

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

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

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

--	--	--	--

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

Ácido sulfúrico: $pK_{a2} = 1.99$

Si No

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

pH:

Name:

Code: ESP-

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

Ácido acético: $pK_a = 4.76$

Si No

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

pH:

Name:

Code: ESP-

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

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

Si No

En caso afirmativo calcula su concentración.

CEDTA:

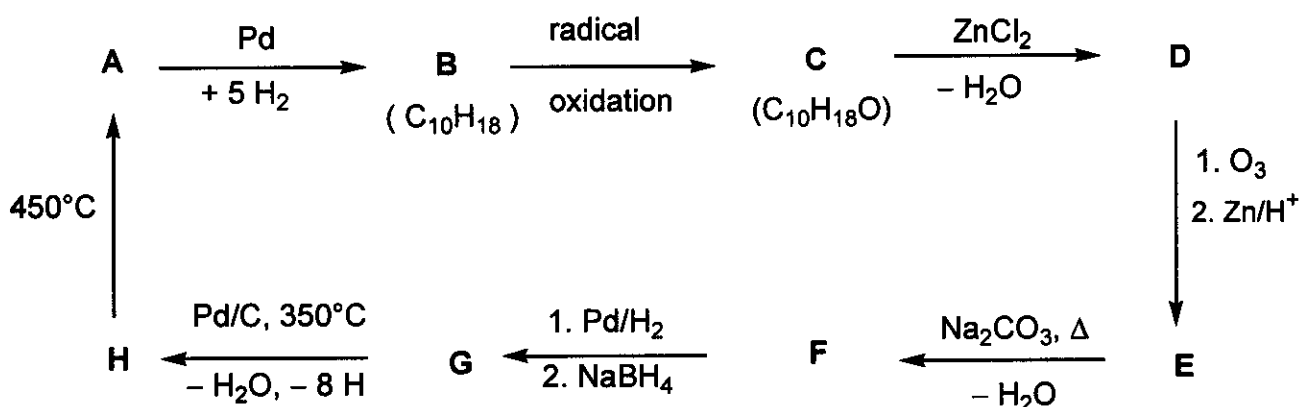
Problema 2

7% del total

Task 2

18

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



Claves:

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

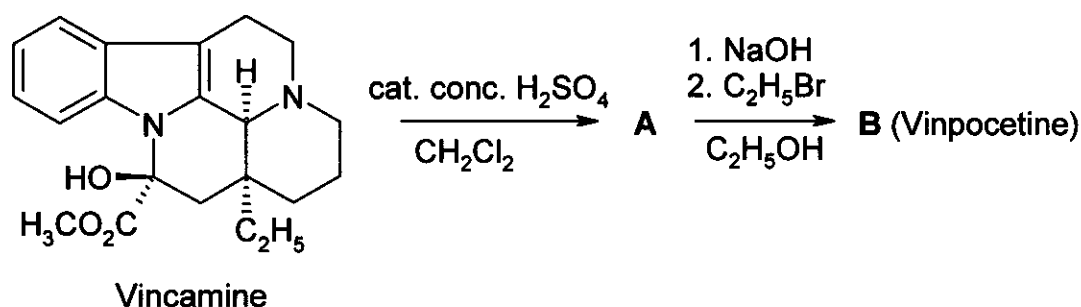
A	B	C	D
H	G	F	E

Problema 3

6% del total

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

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



Todos los compuestos (del A al F) son enantioméricamente puros.

- La composición elemental de A es: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- B tiene otros 3 estereoisómeros.

a) Proponga las estructuras para el intermedio (A) y para la vinpocetina (B).

A	B
---	---

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

Name:

Code: ESP-

Pistas:

- La acidez de los metabolitos disminuye en el orden $C \gg E \gg D$. **F** no tiene ningún hidrógeno de carácter ácido.
- **C** y **E** tienen cada uno 3 estereoisómeros, mientras que **D** y **F** tienen, cada uno, 7 estereoisómeros.
- **F** es un zwitterion pentacíclico y tiene la misma composición elemental que **E**: C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- La formación de **E** a partir de **B** sigue un mecanismo electrófilo.
- La formación de **D** a partir de **B** es regio- y estereoselectiva.

b) Proponga una *posible* estructura para cada uno de los metabolitos **C**, **D**, **E** y **F**!

C	D
E	F

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

Problema 4

6% del total

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

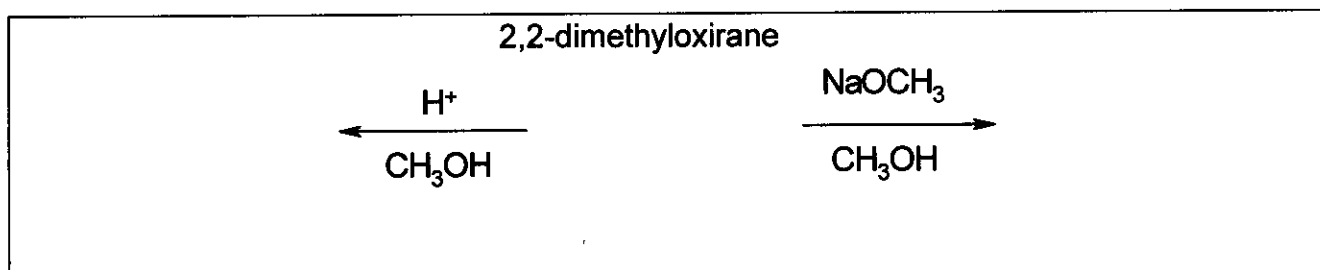
La principal transformación que sufren los oxiranos (epóxidos) es la apertura del anillo. Esta reacción se puede llevar a cabo de diversas maneras.

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

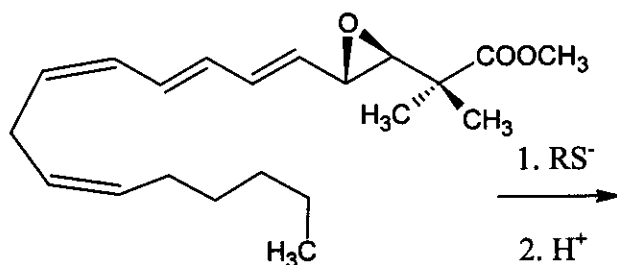
En condiciones de catálisis básica, se rompe predominantemente el enlace C-O menos impedido estéricamente.

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

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



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



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

Name:

Code: ESP-

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

(S)-2-methyloxirane

producto

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

(R)-1,2-epoxy-2-methylbutane:

- e) Dibuja la(s) estructura(s) de (los) 1,4-dioxano(s) sustituidos cuando la reacción se lleva a cabo con el racémico 1,2-epoxi-2-metilbutano (2-etil-2-metiloxirano).

Problema 5

7% del total

5a	5b	Task 5
67	33	100

A y **B** son dos sustancias blancas cristalinas. Ambas son muy solubles en agua y pueden calentarse moderadamente (hasta 200 °C) sin que se observen cambios, pero ambas se descomponen a temperaturas más altas. Si se añade una disolución acuosa de 20.00 g de **A** (que es ligeramente básica, $\text{pH} \approx 8.5-9$) a una disolución acuosa de 11.52 g de **B** (que es ligeramente ácida, $\text{pH} \approx 4.5-5$), se forma un precipitado blanco **C** que pesa 20.35 g después de haberlo filtrado, lavado y secado. El filtrado es una disolución prácticamente neutra que reacciona con una disolución de KI en medio ácido apareciendo un color marrón. Por otra parte, si se hierve el filtrado, se evapora sin que aparezca ningún residuo.

Si se calienta **A** en ausencia de aire, se obtiene un sólido blanco **D**. La reacción de **D** con agua es exotérmica y la disolución resultante es incolora. Si esta disolución se guarda en un recipiente abierto, precipita lentamente un sólido blanco **E** y se obtiene agua pura. El sólido **D** también se transforma en **E** si se le deja mucho tiempo expuesto al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, si se calienta **D** en aire a 500 °C, se obtiene una sustancia blanca distinta, **F**, que apenas se disuelve en agua y cuya masa es sólo el 85.8 % de la masa de **E** formada a partir de la misma cantidad de **D**. **F** da un color marrón cuando reacciona con una disolución de KI en medio ácido.

E puede volver a convertirse en **D**, pero para ello se requiere ignición por encima de 1400 °C. Por reacción de **B** y **D** en disolución acuosa se forma el precipitado **C**; la reacción va acompañada por la aparición de un olor característico

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

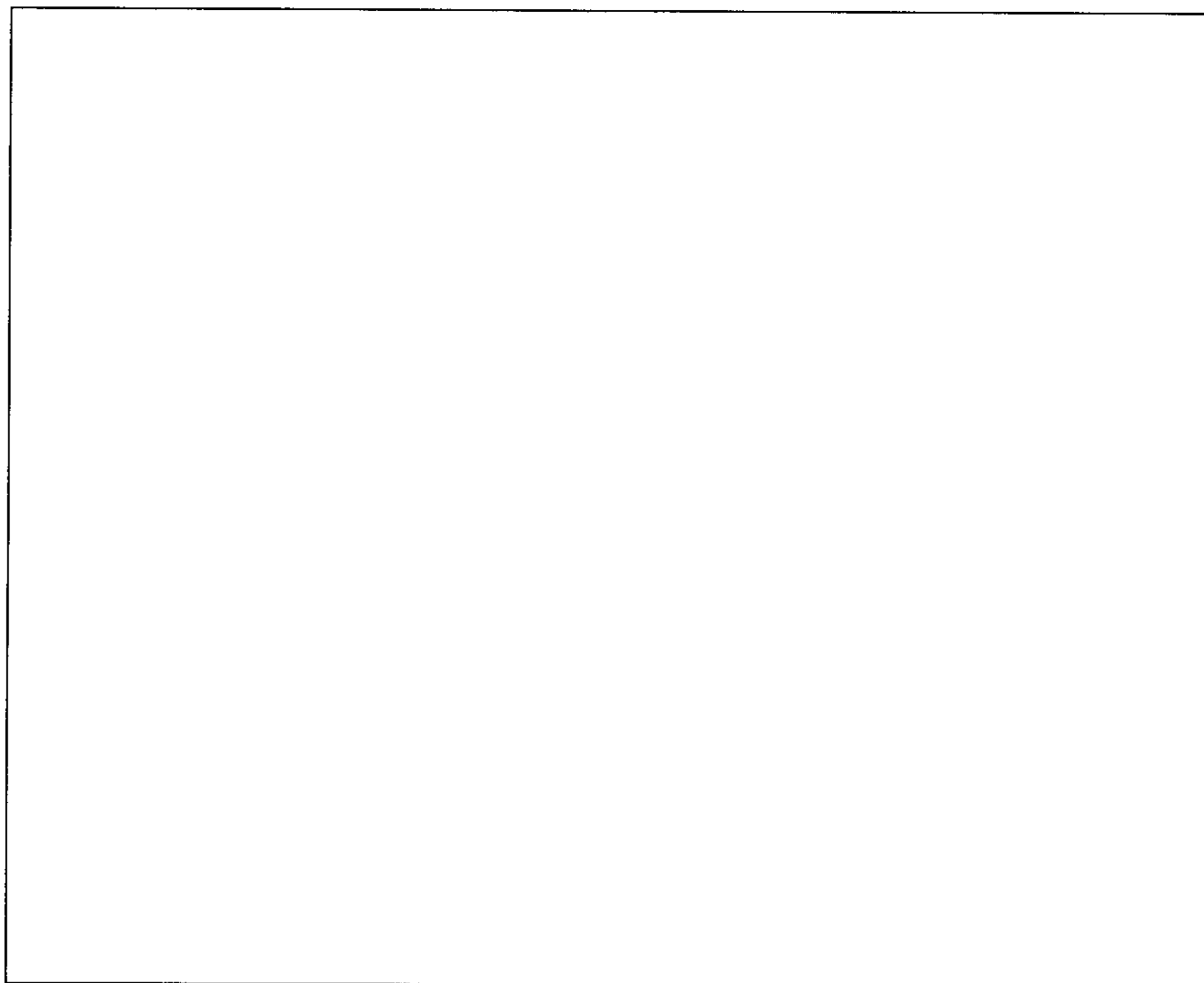
A	B	C
D	E	F

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

Ecuaciones:

Name:

Code: ESP-



Problema 6**7% del total**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Name:

Code: ESP-

Densidad:

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

Relación:

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

Algunas A Algunas B Todas las A Todas las B

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

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

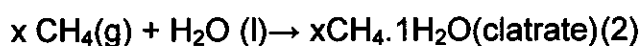
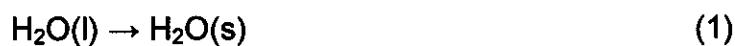
Name:

Code: ESP-

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

$$\langle r(\text{A}) \rangle < \langle r(\text{B}) \rangle$$

Considera los siguientes procesos



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

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

Problema 7

8% del total

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

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

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

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

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

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

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

Fórmula:

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

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

Name:

Code: ESP-

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

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

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

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0.500	0.0500	0.500	640
0.500	0.0400	0.500	511
0.500	0.0300	0.500	387
0.500	0.0200	0.500	252
0.500	0.0100	0.500	129
0.400	0.0500	0.500	642
0.300	0.0500	0.500	635
0.200	0.0500	0.500	639
0.100	0.0500	0.500	641
0.500	0.0500	0.400	511
0.500	0.0500	0.300	383
0.500	0.0500	0.200	257
0.500	0.0500	0.100	128

- e) Determina el orden de reacción con respecto al Br_2 , al H^+ y al $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, la ecuación de velocidad experimental y el valor y unidades de la constante de velocidad.

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

Ecuación de velocidad experimental:

k :

Name:

Code: ESP-

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

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

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

Especie:

Reacción:

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

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

k:

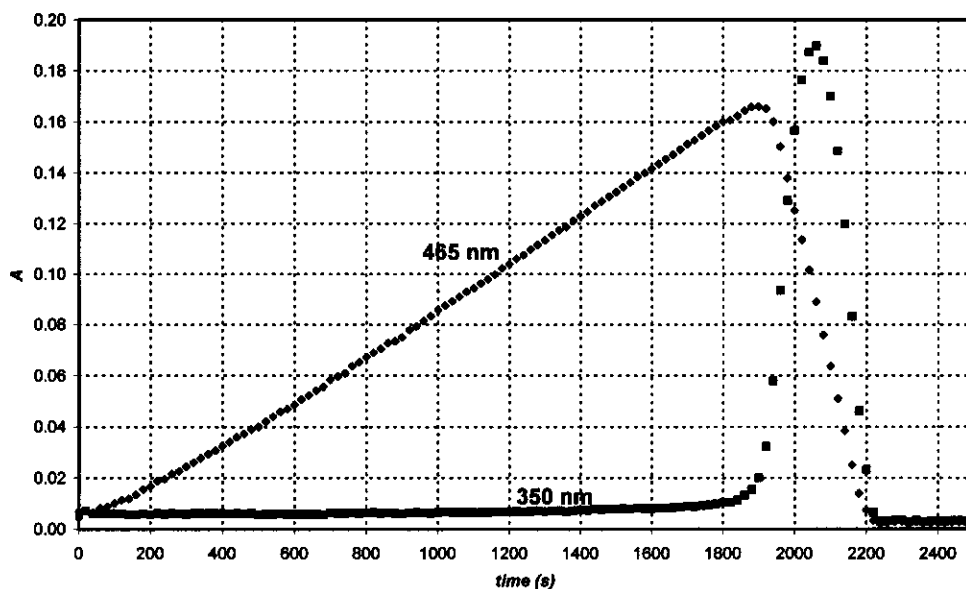
Sugiere una ecuación química ajustada para la etapa determinante de la velocidad en la reacción cuando se utiliza un agente oxidante.

Etapas determinante de la velocidad:

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

Name:

Code: ESP-



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

Cuando aumenta:

Cuando disminuye:

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

t_{\max} :

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

Relación de pendientes:

Problem 8

7 % of the total

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

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

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

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

[Cl⁻] =

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

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

[Ce³⁺] =

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

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

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

$E =$

Name:

Code: ESP-

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

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

Durante su experimento cuantitativo ella registró regularmente los valores de absorbancia y potencial. La incertidumbre de las medidas espectrofotométricas es de ± 0.002 y la de las medidas de potencial es ± 0.3 mV.

tiempo (min)	0	120	240	360	480
$A_{295 \text{ nm}}$	0.3496	0.3488	0.3504	0.3489	0.3499
E (mV)	19.0	18.8	18.8	19.1	19.2

- e) Estima el valor de la velocidad de aparición/desaparición del Ce^{3+} , Cl^- y H^+ .

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

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

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

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

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

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

Name:

Code: ESP-

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

n_{gas} :

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

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

Gas(es):

Reacción:

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

$p =$

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

Rendimiento cuántico:

Problema 9

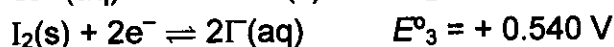
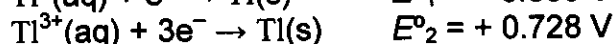
6 % del total

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

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

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

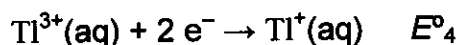
Los potenciales redox estándar para algunas reacciones relevantes son:



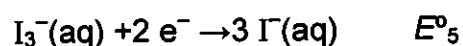
La constante de equilibrio de la reacción $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$ es: $K_1 = 0.459$.

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

a) Calcula el potencial redox para las siguientes semirreacciones:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

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

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

Name:

Code: ESP-

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

Más estable:

Isomerización:

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

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

Reacción:

K_2 :

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

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

Name:

Code: ESP-

Fórmula:

Ecuación:

Name:

Code: XXX-

Problem 1

6% of the total

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

The label on a bottle containing a dilute aqueous solution of an acid became damaged. Only its concentration was readable. A pH meter was nearby, and a quick measurement showed that the hydrogen ion concentration is equal to the value on the label.

- a) Give the formulae of four acids that could have been in the solution if the pH changed one unit after a tenfold dilution.

--	--	--	--

Any univalent, strong acid (HCl, HBr, HI, HNO₃, HClO₄) is acceptable. HF is not!

- b) Could it be possible that the dilute solution contained sulfuric acid?

Sulfuric acid: $pK_{a2} = 1.99$

Yes No

If yes, calculate the pH (or at least try to estimate it) and show your work.

No, the first dissociation step can be regarded as complete in aqueous solutions, thus $[H^+] > c_{acid}$.

2 points are given for 'No'.

No text or calculations are needed later, and no pts will be given here.

pH:

Name:

Code: XXX-

c) Could it be possible that the solution contained acetic acid?

Acetic acid: $pK_a = 4.76$

Yes No

If yes, calculate the pH (or at least try to estimate it) and show your work.

Yes, but only in quite dilute solutions can this happen. 1 pt for ticking yes

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{H}^+] \quad (1 \text{ pt})$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (1 \text{ pt})$$

This means that $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$

Formula:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_w} - [\text{H}^+] \quad (2 \text{ pt})$$

a sum of 4 pts

The pH of the solution must be acidic, but close to 7.

6.5 is a good guess. (1 pt for reasonable guess – between 6 and 7)

A good approximation is: $[\text{H}^+] = \sqrt[3]{(KK_w)}$

The full equation can be solved through iteration: $[\text{H}^+] = \sqrt[3]{(K + [\text{H}^+])K_w}$

Starting with a neutral solution two cycles of iteration give identical results:

$5.64 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$ as the required concentration. Exact pH is 6.25. 3 pts

pH:

Name:

Code: XXX-

d) Could it be possible that the solution contained EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid)? You may use reasonable approximations.

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

Yes No

If yes, calculate the concentration.

Yes (1 pt)

We can suppose that this solution would be quite acidic, so the 3rd and 4th dissociation steps can be disregarded. (1 pt) The following equations are thus true:

$$c = [H_4A] + [H_3A^-] + [H_2A^{2-}] = [H^+] \quad (1 \text{ pt})$$

$$[H^+] = [H_3A^-] + 2[H_2A^{2-}] \quad (1 \text{ pt})$$

This means that $[H_4A] = [H_2A^{2-}]$ (1 pt)

$$K_1 K_2 = \frac{[H^+]^2 [H_2A^{2-}]}{[H_4A]} = [H^+]^2 \quad (\text{or } pH = (pK_1 + pK_2) / 2 = 2.15) \quad (2 \text{ pts})$$

$$c = 0.0071 \text{ mol/dm}^3 \quad (1 \text{ pt})$$

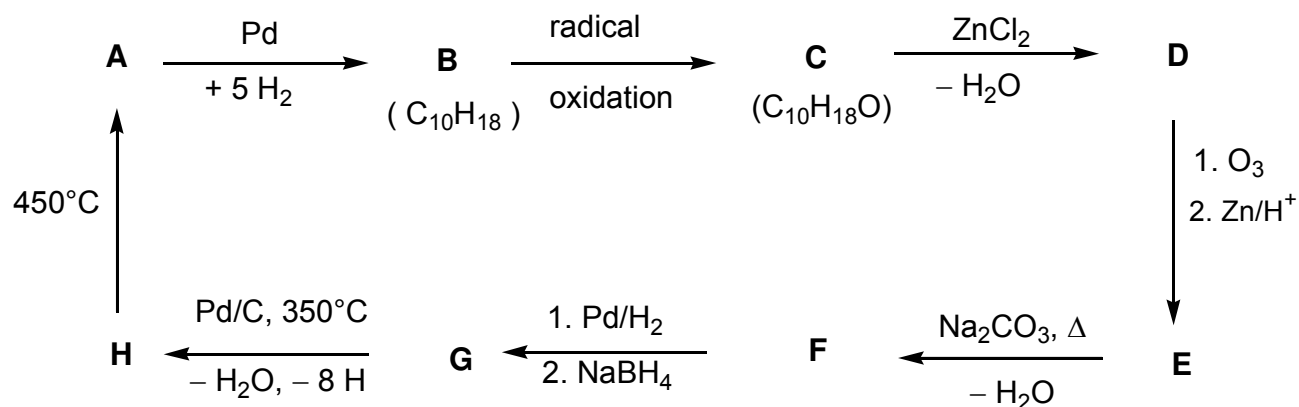
©EDTA:

Problem 2

7% of the total

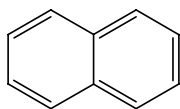
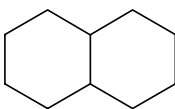
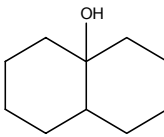
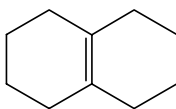
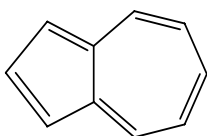
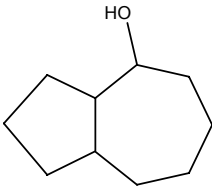
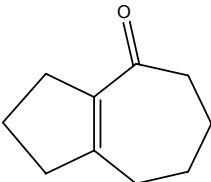
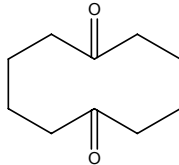
Task 2
18

Determine the structure of the compounds **A-H** (stereochemistry is not expected), based on the information given in the following reaction scheme:



Hints:

- **A** is a well-known aromatic hydrocarbon.
- A hexane solution of **C** reacts with sodium (gas evolution can be observed), but **C** does not react with chromic acid.
- ^{13}C NMR spectroscopy shows that **D** and **E** contain only two kinds of CH_2 groups.
- When a solution of **E** is heated with sodium carbonate an unstable intermediate forms at first, which gives **F** on dehydration.

A 	B 	C 	D 
H 	G 	F 	E 

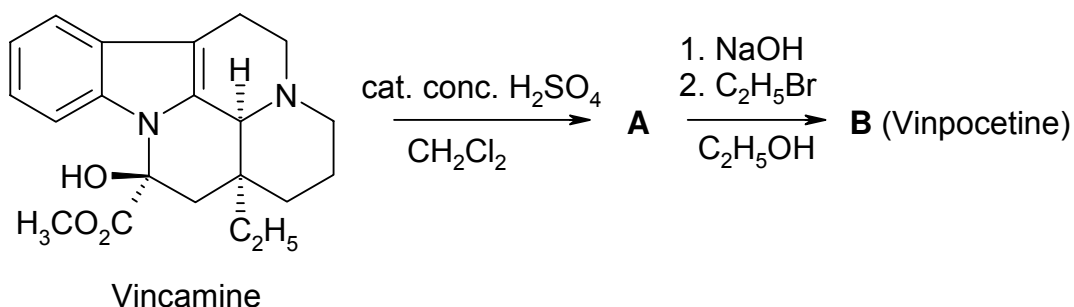
2 pts each, 4 pts for F

Problem 3

6% of the total

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

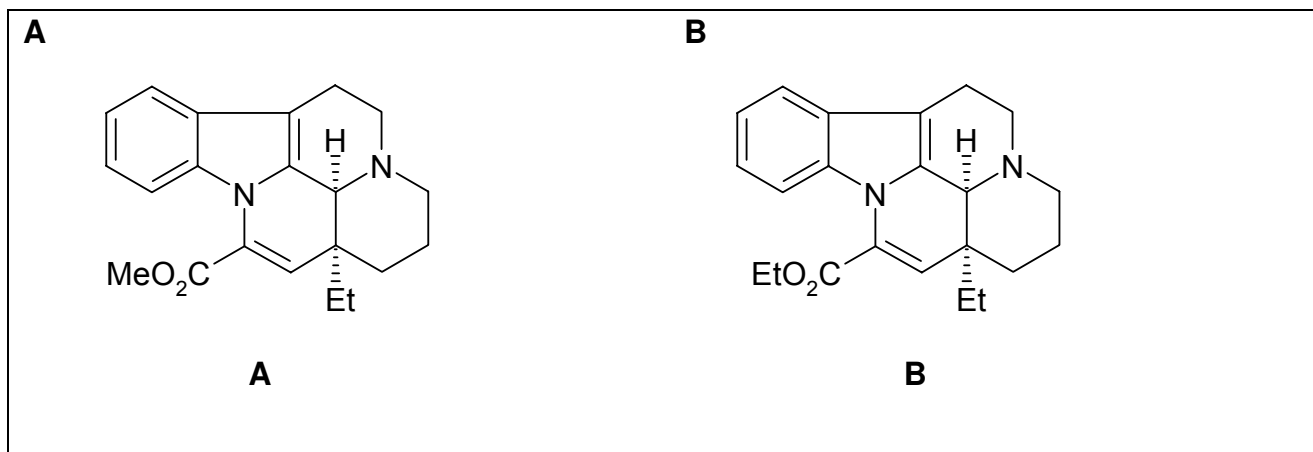
Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) is one of the best selling original drugs developed in Hungary. Its preparation relies on a natural precursor, (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$), which is isolated from the vine plant, *vinca minor*. The transformation of (+)-vincamine to vinpocetine is achieved in two steps depicted below.



All compounds (**A** to **F**) are enantiomerically pure compounds.

- The elementary composition of **A** is: C 74.97%, H 7.19%, N 8.33%, O 9.55%.
- **B** has 3 other stereoisomers.

a) Propose structures for the intermediate **A** and vinpocetine (**B**).



A study of the metabolism of any drug forms a substantial part of its documentation. There are four major metabolites each formed from vinpocetine (**B**): **C** and **D** are formed in hydrolysis or hydration reactions, while **E** and **F** are oxidation products.

Name:

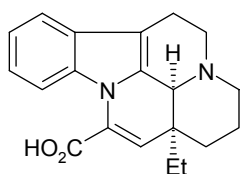
Code: XXX-

Hints:

- The acidity of the metabolites decreases in the order **C** >> **E** >> **D**. **F** does not contain an acidic hydrogen.
- **C** and **E** each have 3 other stereoisomers, while **D** and **F** each have 7 other stereoisomers.
- **F** is a pentacyclic zwitterion and it has the same elementary analysis as **E**:
C 72.11%, H 7.15%, N 7.64%, O 13.10%.
- The formation of **E** from **B** follows an electrophilic pattern.
- The formation of **D** from **B** is both regio- and stereoselective.

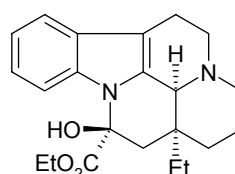
b) Propose one *possible* structure for each of the metabolites **C**, **D**, **E** and **F**!

C



C apovincaminic acid

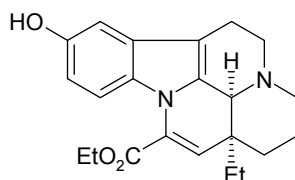
D



D ethyl vincamate

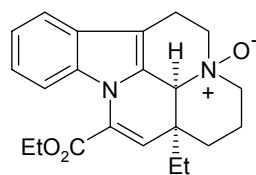
Both stereoisomers around the new chiral center are acceptable.

E



E 10-hydroxyvinpocetine

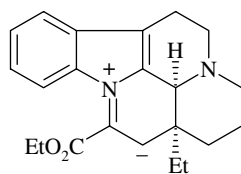
F



F vinpocetine N-oxide

All aromatic positions for the OH are acceptable in **E**.

c) Draw a resonance structure for **B** that explains the regioselective formation of **D** and the absence of the alternate regioisomer in particular.



Problem 4

6% of the total

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

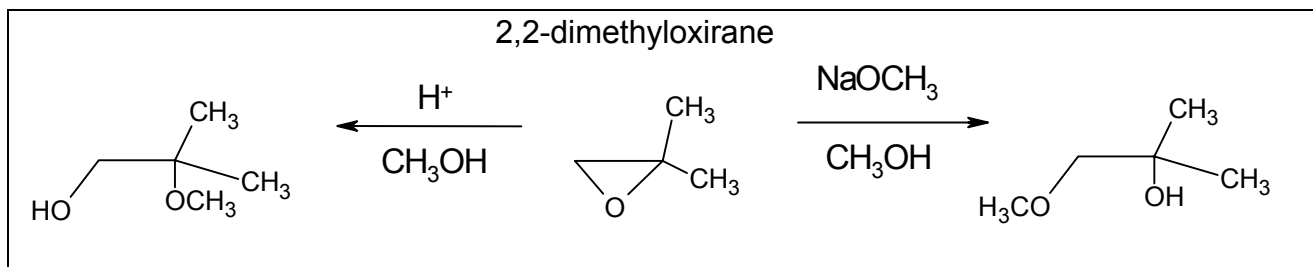
A major transformation route for oxiranes (epoxides) is ring opening. This may be accomplished in various ways.

On acid catalysis the reactions proceed through cation-like (carbenium ion-like) species. For substituted oxiranes the direction of ring opening (which C–O bond is cleaved) depends on the stability of the intermediate carbenium ion. The more stable the intermediate carbenium ion the more probable its formation. However, an open carbenium ion (with a planar structure) only forms if it is tertiary, benzylic or allylic.

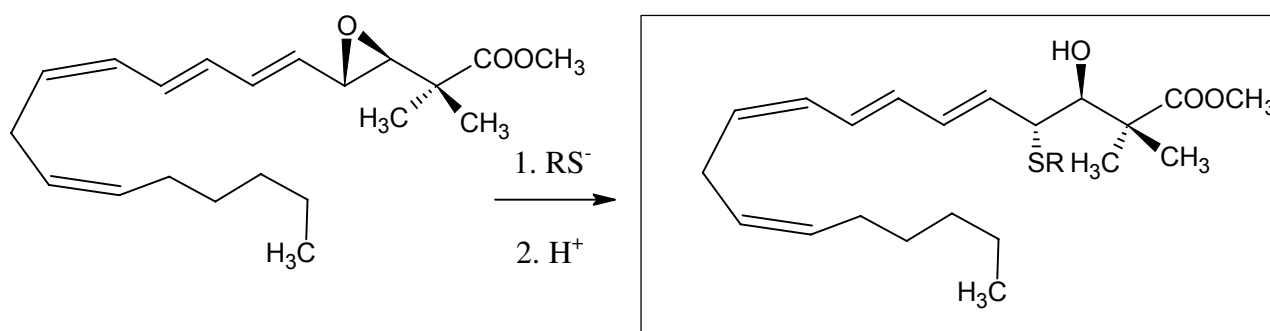
On base catalysis the sterically less hindered C–O bond is cleaved predominantly.

Keep stereochemistry in mind throughout the whole problem. To depict stereochemistry use only the \blacktriangleleft \cdots --- bond symbols and nothing else where necessary.

- a) Draw the structure of the reactant and the predominant products when 2,2-dimethyloxirane (1,2-epoxy-2-methylpropane) reacts with methanol at low temperatures, catalysed by
- sulfuric acid
 - NaOCH_3 .



- b) Draw the structure of the predominant product when the epoxide ring of the following leukotriene derivative is opened with a thiolate (RS^-).

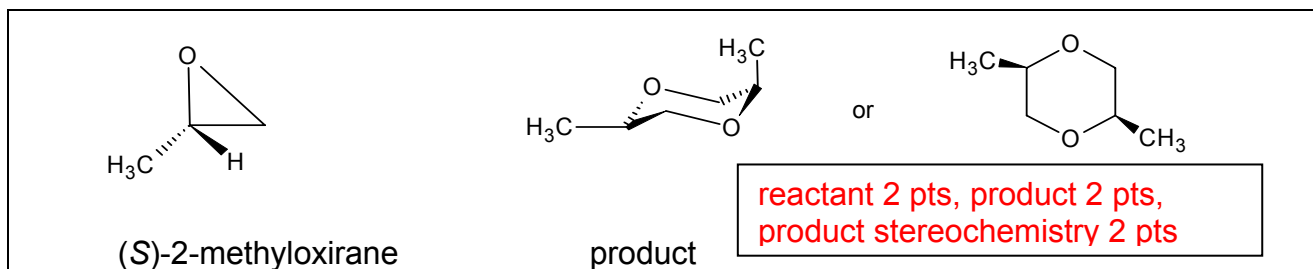


Different porous **acidic** aluminosilicates can also be used to catalyse the transformation of alkyl oxiranes. In addition to ring opening, cyclic dimerisation is found to be the main reaction pathway producing mainly 1,4-dioxane derivatives (six-membered saturated rings with two oxygen atoms in positions 1,4).

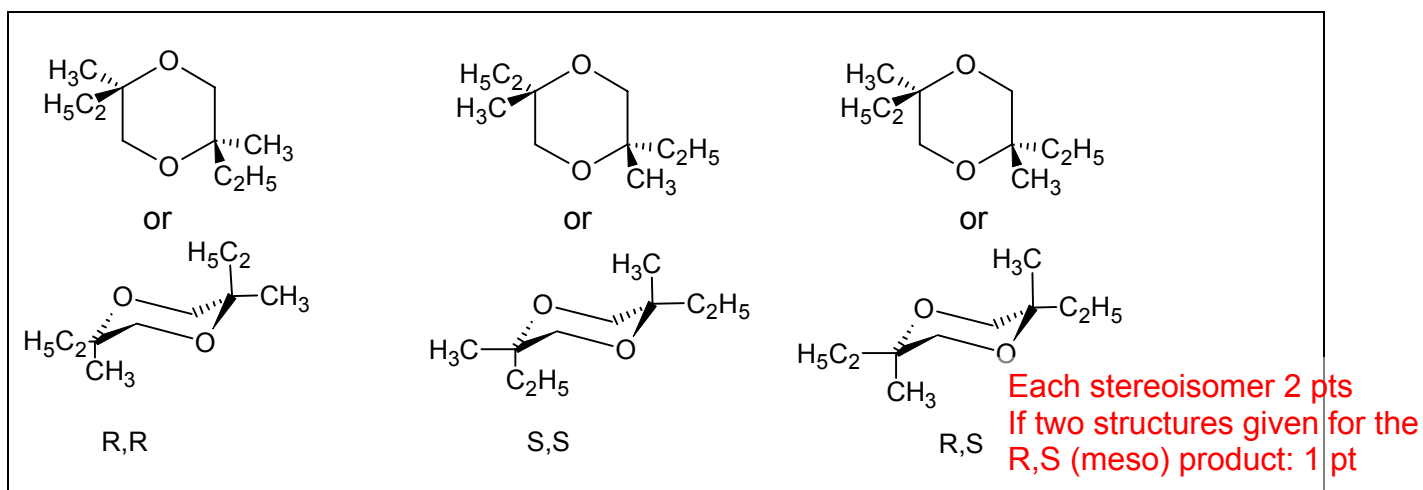
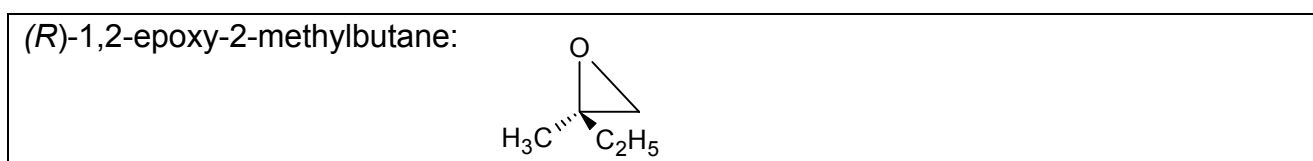
Name:

Code: XXX-

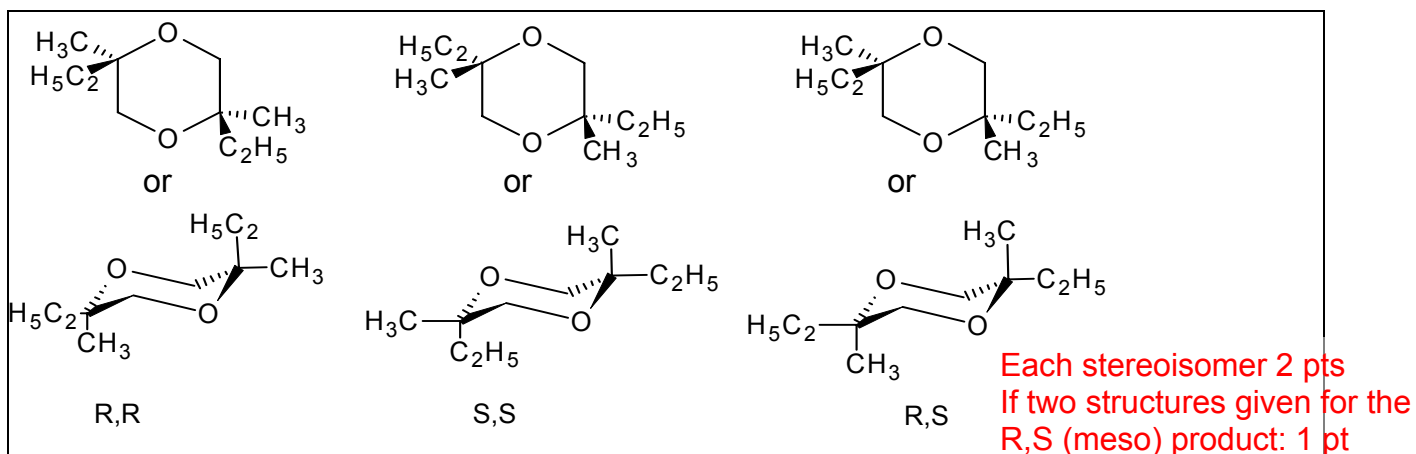
- c) Draw the structure(s) of the most probable 1,4-dioxane derivative(s) when the starting compound is (S)-2-methyloxirane ((S)-1,2-epoxypropane). Give the structure of the reactant as well.



- d) Draw the structure(s) of the substituted 1,4-dioxane(s) when the epoxide reacting is (R)-1,2-epoxy-2-methylbutane ((R)-2-ethyl-2-methyloxirane). Give the structure of the reactant as well.



- e) Give the structure(s) of the substituted 1,4-dioxane(s) when this reaction is carried out with racemic 1,2-epoxy-2-methylbutane (2-ethyl-2-methyloxirane).



Problem 5

7% of the total

5a	5b	Task 5
67	33	100

A and **B** are white crystalline substances. Both are highly soluble in water and can be moderately heated (up to 200 °C) without change but both decompose at higher temperatures. If an aqueous solution of 20.00 g **A** (which is slightly basic, pH ≈ 8.5-9) is added to an aqueous solution of 11.52 g **B** (which is slightly acidic, pH ≈ 4.5-5) a white precipitate **C** forms that weighs 20.35 g after filtering, washing and drying. The filtrate is essentially neutral and gives a brown colour reaction with an acidified KI solution. When boiled, the filtrate evaporates without the appearance of any residue.

The white solid **D** can be prepared by the heating of **A** in the absence of air. The exothermic reaction of **D** with water gives a colourless solution. This solution, if kept in an open container, slowly precipitates a white solid **E** and leaves water. Upon prolonged exposure to air at room temperature, solid **D** is transformed into **E** as well. However, heating **D** in air at 500 °C produces a different white substance **F**, which is barely soluble in water and has a mass of only 85.8% of the **E** formed from the same amount of **D**. **F** gives a brown colour reaction with an acidified solution of KI.

E can be converted back into **D** but ignition above 1400 °C is required for this purpose. The reaction of **B** and **D** in water forms the precipitate **C** and is accompanied by a characteristic odour.

a) Give the formulae of the substances A - F

A	Ba(NO ₂) ₂ 8 pts	(NH ₄) ₂ SO ₄ 8 pts	BaSO ₄ 4 pts	25 bonus points if both A and B are identified correctly.
D	BaO 4 pts	BaCO ₃ 4 pts	BaO ₂ 14 pts	

b) Write balanced equations for all the reactions mentioned. (The equation for the thermal decomposition of **B** is not required.)

Equations:

Suggestions for the treatment of some errors:

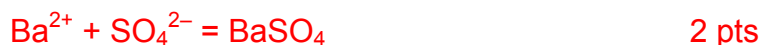
If the student chooses Ca or Sr for the cation in **A**, the solution may be qualitatively partly correct but it contradicts the stoichiometric data. In this case the student loses the points for the Ba containing species but gets full points for all otherwise correct equations, with the obvious exception of the peroxide formation. The choice of any other metal nullifies the points for all formulae and equations featuring the metal. The choice of HPO₄²⁻ for the anion of **B** is treated similarly. Minor errors in the equations (charges, coefficients etc.) will be penalized with 1p each (but obviously no negative score for any item).

Name:

Code: XXX-



(Remark: NH_4HSO_4 boils without further decomposition at 490 °C. This is not a widely taught fact and its knowledge cannot be expected from the students.)



Detailed solution:

The problem contains quite a number of clues to the identification of the compounds. It is clear that **A**, **D**, **E**, and **F** all contain the same element; with a water-soluble solid compound stable at 1400 °C, probably a metal. The aqueous solution of a metal compound giving a precipitate and pure water upon standing in the air strongly hints at the formation of a carbonate, possibly from a soluble hydroxide. A likely conclusion is that **D** is an oxide, limiting the choice of the metal to Sr or Ba. (One might also consider Li, Ca, or Tl which are less satisfactory because $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is poorly soluble while the solubilities of Li_2CO_3 and Tl_2CO_3 are quite significant.) If **E** is an alkaline earth metal carbonate, then the molar mass of **F** could be either $M_{\text{Ca}} + 45.8$, or $M_{\text{Sr}} + 39.05$, or $M_{\text{Ba}} + 32$. Since **F** is formed by heating the oxide in air, the former two do not make any sense while the latter is consistent with BaO_2 . This is confirmed by the oxidative capability of **F**.

The odour appearing in the reaction of **B** with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ indicates that the former might be an ammonium salt. Assuming that the reaction of **A** and **B** is a simple precipitation between a barium salt and an ammonium salt, we get an equivalent mass of 48 for the anion of the precipitate. This might be either SO_4^{2-} or HPO_4^{2-} but the acidity of **B** is consistent with the former and, in addition, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ would not give the same BaHPO_4 precipitate with $\text{Ba}(\text{OH})_2$ as with $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$. If we accept that **B** is $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, we obtain an equivalent mass of 46 for the anion of **A**. This and the surrounding chemistry are consistent with the nitrite ion.

Problem 6

7% of the total

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

A feathery, greenish solid precipitate can be observed if chlorine gas is bubbled into water close to its freezing point. Similar precipitates form with other gases such as methane and noble gases. These materials are interesting because vast quantities of the so-called methane-hydrates are supposed to exist in nature (comparable in quantity with other natural gas deposits).

These precipitates all have related structures. The molecules of water just above its freezing point form a hydrogen-bonded structure. The gas molecules stabilize this framework by filling in the rather large cavities in the water structure forming clathrates.

The crystals of chlorine and methane clathrates have the same structure. Their main characteristics are dodecahedra formed from 20 water molecules. The unit cell of the crystal can be thought as a body-centered cubic arrangement built from these dodecahedra which are almost spherical objects. The dodecahedra are connected via additional water molecules located on the faces of the unit cell. Two water molecules can be found on each face of the unit cell. The unit cell has an edge dimension of 1.182 nm.

There are two types of cavities in this structure. One is the internal space in the dodecahedra (**A**). These are somewhat smaller than the other type of voids (**B**), of which there are 6 for each unit cell.

a) How many type **A** cavities can be found in a unit cell?

2

b) How many water molecules are there in a unit cell?

$46 = 20 \times 2$ (dodecahedra) + $6 \times 2 / 2$ (faces)

c) If all cavities contain a guest molecule, what is the ratio of the number of water to the number of guest molecules?

$46:8 = 5.75$

d) Methane hydrate is formed with the structure in c) at temperatures between 0-10 °C. What is the density of the clathrate?

A unit cell has a volume of $1.182^3 \text{ nm}^3 = 1.651 \text{ nm}^3$. 2 pt
 It contains 8 methane and 46 water molecules with a mass of $957 \text{ g mol}^{-1} / N_A = 1.589 \cdot 10^{-21} \text{ g}$. 2 pt
 The density is $1.589 / 1.651 = 0.962 \text{ g/cm}^3$. 2 pt

Name:

Code: XXX-

Density:

- e) The density of chlorine hydrate is 1.26 g/cm^3 . What is the ratio of the number of water and guest molecules in the crystal?

The mass of a unit cell with this density is: $1.651 \text{ nm}^3 \cdot 1.26 \text{ g/cm}^3 = 2.081 \cdot 10^{-21} \text{ g}$, meaning 1253 g/mol for the contents.

Subtracting the waters, this means 424.3 g/mol for the chlorine atoms, giving 11.97 chlorine atoms in a unit cell. 2 pts

The ratio is then 6 (5.98) chlorine molecules for the 46 waters, or a ratio of 7.68. 1 pts

It is expected that only the 6 larger B type cavities contain chlorine. 3 pts

Ratio:

Which cavities are likely to be filled in a perfect chlorine hydrate crystal? Mark one or more.

- Some **A** Some **B** All **A** All **B**

Covalent radii reflect atomic distances when the atoms are covalently bonded. Nonbonded or van der Waals radii give a measure of the atomic size when they are not bonded covalently (modeled as hard spheres).

Atom	Covalent radius (pm)	Nonbonded radius (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

Name:

Code: XXX-

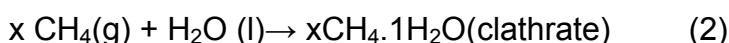
- f) Based on the covalent and nonbonded radii of these atoms estimate lower and upper bounds for the average radii of the cavities where possible. Show your reasoning.

Methane fits in both cavities, its radius is appr. $37 + 77 + 120 \text{ pm} = 234 \text{ pm}$. 3 pts
 The chlorine molecule, with a radius of $180 + 99 \text{ pm} = 279 \text{ pm}$, fits only in **B**. 3 pts
 Thus $234 \text{ pm} < r(\mathbf{A}) < 279 \text{ pm}$ and $279 \text{ pm} < r(\mathbf{B})$
 2 pts 2 pts 2 pts

$< r(\mathbf{A}) <$

$< r(\mathbf{B})$

Let us consider the following processes



- g) What are the signs of the following molar quantities referring to these reactions in the given direction at $4 \text{ }^\circ\text{C}$? Mark with a $-$, 0 or $+$.

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

$+, -, -, -, -, -, -, -$

Under these conditions, methane clathrate forms, while ice melts to water, so the Gibbs energy changes are of opposite signs.

Freezing is an exothermic process with an entropy decrease in both cases.

The entropy decrease of the clathrate formation is larger in magnitude, as it involves a gas-solid transition.

The relation of the reaction enthalpies can be inferred from these facts:

$$\Delta G_m(1) > \Delta G_m(2)$$

$$\Delta H_m(1) - T \Delta S_m(1) > \Delta H_m(2) - T \Delta S_m(2)$$

$$T (\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)) > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

$$\text{a negative quantity} > \Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$$

1 pt each, the last 3 pts.

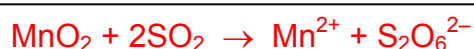
Problem 7

8% of the total

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

The dithionate ion ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) is a rather inert inorganic ion. It can be prepared by bubbling sulphur-dioxide continuously into ice-cooled water to which manganese dioxide is added in small increments. Dithionate and sulphate ions are formed under these circumstances.

a) Write the balanced chemical equations for the two reactions.



After the reaction is complete, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ is added to the mixture until the sulphate ions are fully precipitated. This is followed by the addition of Na_2CO_3 .

b) Write the balanced equation for the reaction that takes place upon addition of Na_2CO_3 .



Sodium dithionate is then crystallized by evaporating some of the solvent. The prepared crystals dissolve readily in water and do not give a precipitate with BaCl_2 solution. When the solid is heated and maintained at $130\text{ }^\circ\text{C}$, 14.88 % weight loss is observed. The resulting white powder dissolves in water and does not give a precipitate with BaCl_2 solution. When another sample of the original crystals is kept at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for a few hours, 41.34 % weight loss occurs. The resulting white powder dissolves in water and gives a white precipitate with BaCl_2 solution.

c) Give the composition of the prepared crystals and write balanced equations for the two processes that occur during heating.

Formula:



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



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



Name:

Code: XXX-

Although dithionate ion is a fairly good reducing agent thermodynamically, it does not react with oxidants in solution at room temperature. At 75 °C, however, it can be oxidized in acidic solutions. A series of kinetic experiments were carried out with bromine as an oxidant.

- d) Write the balanced chemical equation for the reaction between bromine and dithionate ion.



The initial rates (v_0) of the reaction were determined in a number of experiments at 75 °C.

[Br ₂] ₀ (mmol/dm ³)	[Na ₂ S ₂ O ₆] ₀ (mol/dm ³)	[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) Determine the order of the reaction with respect to Br₂, H⁺ and S₂O₆²⁻, the experimental rate equation, and the value and unit of the rate constant.

Reaction order for Br ₂ :	for H ⁺ :	for S ₂ O ₆ ²⁻ :
	0	1
Experimental rate equation:	(2 pts each)	
	$v = k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]$ (1 pt)	
k:	$k = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (1 pt: no point if unit is incorrect; unorthodox but correct unit acceptable)	

Name:

Code: XXX-

In similar experiments, chlorine, bromate ion, hydrogen peroxide and chromate ion have all been used as oxidizing agents at 75 °C. The rate equations for these processes are analogous to the one observed with bromine, the units of all rate constants are the same, the values are $2.53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2.60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2.56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), and $2.54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Experiments were also carried out in acidic sodium dithionate solution without any oxidizing agent. When following the processes by UV spectrophotometry, the slow appearance of a new absorption band around 275 nm was observed. Although hydrogen sulphate ion is a detectable product of the reaction, it does not absorb any light above 200 nm.

- f) Give the formula of the major species causing the new absorption band and write the balanced equation of the chemical reaction occurring in the absence of oxidants.

Species:	SO_2 (or H_2SO_3) 3pts (2 pt for HSO_3^- or SO_3^{2-})
Reaction:	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$ 2pts (if sulfur(IV) product is different but consistent with the previous answer also 2 pts)

An experiment was carried out to follow the absorbance at 275 nm with initial concentrations: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.70 \text{ mol/dm}^3$, and the temperature was 75 °C. A pseudo first-order kinetic curve was found with a half-life of 10 hours and 45 minutes.

- g) Calculate the rate constant of the reaction.

k:	$t_{1/2} = 10 \text{ h } 45 \text{ min} = 3.87 \cdot 10^4 \text{ s}$ $k_{\text{obs}} = \ln 2 / t_{1/2} = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 2 pts $k = k_{\text{obs}} / [\text{H}^+] = 2.56 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 2 pts (other consistent units also acceptable)
----	--

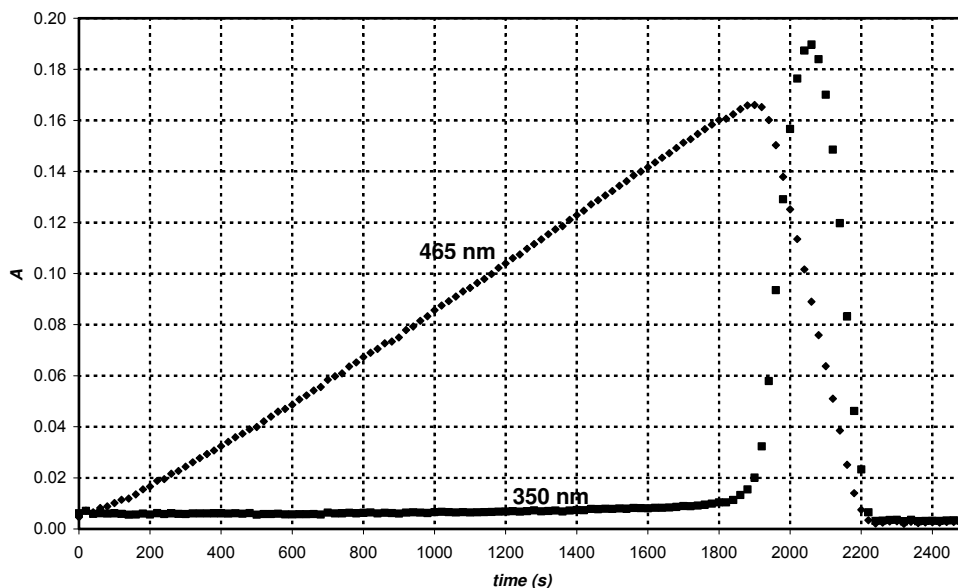
Suggest a balanced chemical equation for the rate determining step of the reactions that used an oxidizing agent.

Rate determining step:	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$ 4 pts
------------------------	---

When periodate ion (which is present as H_4IO_6^- in aqueous solution) was used as an oxidant for dithionate ion, the two kinetic curves depicted in the graph were detected at 75 °C in the same experiment at two different wavelengths. The initial concentrations were $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6] = 0.0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0.728 \text{ mol/dm}^3$. At 465 nm, only I_2 absorbs and its molar absorption coefficient is $715 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. At 350 nm, only I_3^- absorbs and its molar absorption coefficient is $11000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The optical path length was 0.874 cm.

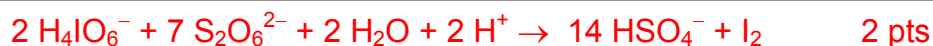
Name:

Code: XXX-



- h) Write balanced chemical equations for the reactions that occur in the region where the absorbance increases at 465 nm, and in the region where the absorbance decreases at 465 nm.

Increase:



Decrease:



Calculate the expected time for the maximum absorbance of the kinetic curve measured at 465 nm.

$$t_{\max} = \frac{7}{2} \frac{[\text{H}_4\text{IO}_6^-]_0}{k[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]_0[\text{H}^+]_0} = \frac{7 \times 5.3 \times 10^{-4} \text{ M}}{2 \times 2.56 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \times 0.0519 \text{ M} \times 0.728 \text{ M}} = 1900 \text{ s}$$

5 pts

 t_{\max} :

Estimate the expected ratio of the slopes of the increasing and decreasing regions in the kinetic curve measured at 465 nm

slope ratio: 1: -7 (it reflects the stoichiometry)
3 pts

Slope ratio:

Problem 8

7 % of the total

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

Ms. Z was a bright student, whose research project was to measure the complexation of all lanthanide(III) ions with newly designed complexing ligands. One day she monitored the UV-vis absorption with Ce(III) and a particularly poor complexing ligand in a spectrophotometer. She noticed that some small bubbles had formed in the closed cell by the end of the 12-hour experiment. Soon she realized that the presence of the ligand is not necessary to see the bubble formation, and continued her experiments with an acidified CeCl₃ solution. Bubble formation never occurred when she just kept the solution in the spectrophotometer without turning on the instrument. Next, Ms. Z used a small quartz flask, in which she dipped a chloride ion selective electrode and could also withdraw samples regularly for spectrophotometric measurements. She calibrated the chloride ion selective electrode using two different NaCl solutions and obtained the following results:

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

- a) Give a formula to calculate the chloride ion concentration of an unknown sample based on the electrode voltage reading (E).

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{[\text{Cl}^-] = 10^{-(E+32.2\text{mV})/59.1\text{mV}}}$$

Ms. Z also determined the molar absorption coefficient for Ce³⁺ ($\epsilon = 35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 295 nm, and, as a precaution, also for Ce⁴⁺ ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Give a formula to calculate the Ce³⁺ concentration from an absorbance reading at 295 nm (A) measured in a solution containing CeCl₃ (cuvette path length: 1.000 cm).

$$[\text{Ce}^{3+}] = \boxed{[\text{Ce}^{3+}] = \frac{A_{295\text{nm}}}{35.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}}$$

Ms. Z prepared a solution which contained 0.0100 mol/dm³ CeCl₃ and 0.1050 mol/dm³ HCl, and began her experiment by turning on a quartz lamp. HCl does not absorb at 295 nm.

- c) What were the expected initial absorbance and voltage readings?

$$A_{295\text{nm}} = \boxed{[\text{Ce}^{3+}] = 0.0100 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow A_{295\text{nm}} = 0.352}$$

$$E = \boxed{[\text{Cl}^-] = 3 \cdot 0.0100 \text{ mol/dm}^3 + 0.1050 \text{ mol/dm}^3 = 0.1350 \text{ mol/dm}^3 \Rightarrow E = 19.2 \text{ mV}}$$

Name:

Code: XXX-

Before the quantitative experiment Ms. Z collected the gas formed into a carefully neutralized solution of methyl orange (acid-base and redox indicator). Although she saw bubbles going through the solution, the colour did not change or fade even after a day.

- d) Give the formula of two gases, comprised of elements in the illuminated sample, which could not be present given the results of this experiment.

HCl, Cl₂, (O₃, ClO₂) (no oxidation of indicator)

During her quantitative experiment she recorded the absorbance and voltage values regularly. The uncertainty of the spectrophotometric measurements is ± 0.002 and the accuracy of the voltage measurements is ± 0.3 mV.

time (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) Estimate the average rate of change in the concentrations of Ce³⁺, Cl⁻, and H⁺.

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

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

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

No significant change in either Cl⁻ or Ce³⁺ concentrations.
[H⁺] = [Cl⁻] - 3 [Ce³⁺], no significant change.
All three values zero. 1 pt each.

The following day, Ms. Z used an intense monochromatic light beam (254 nm) with an intensity of 0.0500 W. She passed this light through a 5-cm long quartz photoreactor filled with the same acidic CeCl₃ solution she had used before. She measured the molar absorption coefficient for Ce³⁺ ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) at 254 nm.

- f) What percentage of the light is absorbed in this experimental setup?

$A = 2400 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 5 \text{ cm} \cdot 0.0100 \text{ M} = 120 \Rightarrow (100 - 10^{-118})\% \approx 100\%$

The equipment allowed her to lead the gas first through a drying tube that removed traces of water vapour and then into a closed chamber, whose volume was 68 cm³. The chamber was equipped with a high-precision manometer and an igniter. She first filled the chamber with dry argon to a pressure of 102165 Pa and then she turned on the lamp. In 18.00 hours, the pressure reached 114075 Pa. The temperature of the equipment was 22.0 °C.

Name:

Code: XXX-

g) Estimate the amount of substance of the gas collected in the chamber.

$$p_{\text{partial}} = p_{\text{final}} - p_{\text{initial}} = 114075 \text{ Pa} - 102165 \text{ Pa} = 11910 \text{ Pa}$$

$$n = p_{\text{partial}} V / (RT) = 11910 \text{ Pa} \cdot 0.000068 \text{ m}^3 / (8.314 \text{ J/mol/K} \cdot 295.15 \text{ K}) = 3.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

2 pts

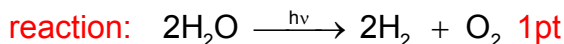
n_{gas} :

At this point, Ms. Z turned off the light and pressed the ignition button. When the chamber cooled down to the initial temperature, the final pressure was 104740 Pa.

Suggest the formula(s) of the gas(es) formed and collected, and give the balanced equation for the original chemical reaction taking place under illumination.

Gas(es):

identity of gases: H₂, O₂ 4 pts



Reaction:

h) What would be the final pressure after the ignition if the chamber was being filled for 24 hours before ignition?

Final pressure: 104740 Pa (saturated water vapour)

$p =$

i) Estimate the quantum yield of product formation in the Ce(III) solution.

Quantum yield:

$3.3 \cdot 10^{-4}$ mol gas formed altogether: $2.2 \cdot 10^{-4}$ mol H₂ and $1.1 \cdot 10^{-4}$ mol O₂.

Light beam intensity $0.0500 \text{ Js}^{-1} \Rightarrow \frac{0.0500 \text{ J/s } \lambda}{hcN_A} = 1.06 \cdot 10^{-7} \text{ mols}^{-1}$ photon

Total time 18.00 h = 64800 s

Total number of absorbed photons: $64800 \text{ s} \cdot 1.06 \cdot 10^{-7} \text{ mols}^{-1} = 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantum yield for H₂ production: $\Phi = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.032$

Quantum yield for O₂ production: $\Phi = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 6.87 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0.016$

Either value or the quantum yield of the gas production (0.048) is acceptable when demonstrated in a calculation.

Quantum yield:

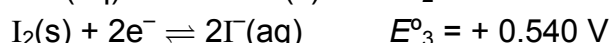
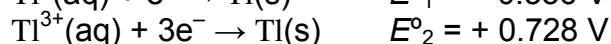
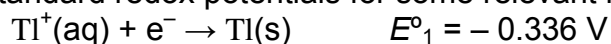
Problem 9

6 % of the total

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

Thallium exists in two different oxidation states: Tl^+ and Tl^{3+} . Iodide ions can combine with iodine to form tri-iodide ions (I_3^-) in aqueous solutions,

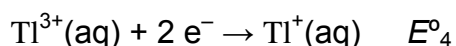
The standard redox potentials for some relevant reactions are:



The equilibrium constant for the reaction $I_2(s) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0.459$.

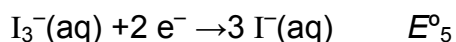
Use $T=25^\circ\text{C}$ throughout this problem.

a) Calculate the redox potential for the following reactions:



$$E_4^\circ = \frac{3E_2^\circ - E_1^\circ}{2} = 1.26 \text{ V} \quad \text{6 pts}$$

$E_4^\circ =$



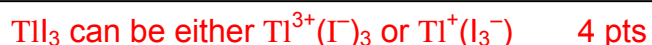
$$E_5^\circ = E_3^\circ + 0.059/2 \lg(1/K_1) = 0.550 \text{ V} \quad \text{6 pts}$$

$E_5^\circ =$

b) Write empirical formulae for all theoretically possible neutral compounds that contain one thallium ion and any number of iodide and/or tri-iodide ion(s) as anion(s).



There is an empirical formula that could belong to two different compounds. Which one?



Name:

Code: XXX-

Based on the standard redox potentials, which of the two isomers mentioned above is the stable one at standard conditions? Write the chemical reaction for the isomerisation of the other isomer of thallium iodide.

More stable:	$\text{Tl}^+(\text{I}_3^-)$ as $E^{\circ}_4 > E^{\circ}_5$ or E°_3 , 6 pts
Isomerisation:	$\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{Tl}^+ + \text{I}_3^-$ 6 pts 3 pts for $\text{TlI}_3 = \text{Tl}(\text{I}_3)$; 0 pts for $\text{Tl}^{3+} + 3\text{I}^- = \text{Tl}^+ + \text{I}_2$

Complex formation can shift this equilibrium. The cumulative complex formation constant for the reaction $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ is $\beta_4 = 10^{35.7}$

- c) Write the reaction that takes place when a solution of the more stable isomer of thallium iodide is treated with an excess of KI. Calculate the equilibrium constant for this reaction.

Reaction:	$\text{Tl}^+ + \text{I}_3^- + \text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ 3 pts
<p>This reaction could be regarded as sum of three reactions:</p> <p>$\text{Tl}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Tl}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ $-E^{\circ}_4 = -1.26 \text{ V}$, thus $\Delta_r G_4^{\circ} = nFE_4^{\circ} = 243.1 \text{ kJ/mol}$</p> <p>$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq})$ $E^{\circ}_5 = 0.550 \text{ V}$, thus $\Delta_r G_5^{\circ} = -nFE_5^{\circ} = -106.1 \text{ kJ/mol}$</p> <p>$\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TlI}_4^-$ $\beta_4 = 10^{35.7}$ thus $\Delta_r G_6^{\circ} = -RT \ln \beta_4 = -203.8 \text{ kJ/mol}$</p> <p>The net free enthalpy change is $\Delta_r G_7^{\circ} = \Delta_r G_4^{\circ} + \Delta_r G_5^{\circ} + \Delta_r G_6^{\circ} = -66.8 \text{ kJ/mol}$</p> <p>Thus $K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_7^{\circ}}{RT}\right) = 4.96 \cdot 10^{11}$</p> <p>3 pts each for $\Delta_r G^{\circ}_{(4-6)}$ and for K_2.</p>	
K_2 :	

If the solution of the more stable isomer is treated with a strong basic reagent precipitation of a black substance can be observed. After the water content of the precipitate is removed, the remaining material contains 89.5% thallium (by mass).

- d) What is the empirical formula of this compound? Show your calculations. Write a balanced equation for its formation.

<p>Supposing that the substance contains TI and an anion, the formula of the compound is Tl_aX_b and the following equation holds:</p> $\frac{a \cdot 204.4}{a \cdot 204.4 + bM_x} = 0.895$ <p>From the values $b = 1, 3$ and $a = 1, 2, 3$ only $b = 3, a = 2$ gives a realistic $M_x = 16.0 \text{ g/mol}$.</p> <p>X is oxygen. 4 pts</p>	
--	--

Name:

Code: XXX-

Formula:

Tl_2O_3 . 2 pts

Equation:

$2 \text{TlI}_3 + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{Tl}_2\text{O}_3 + 6 \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$ 3 pts
2 pts if H^+ or H_3O^+ ions are written at the right side of the equation.