

URY-4 C-0 C-1

**URY-4 C-0 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.



URY-4 C-0 G-1

# G0-1

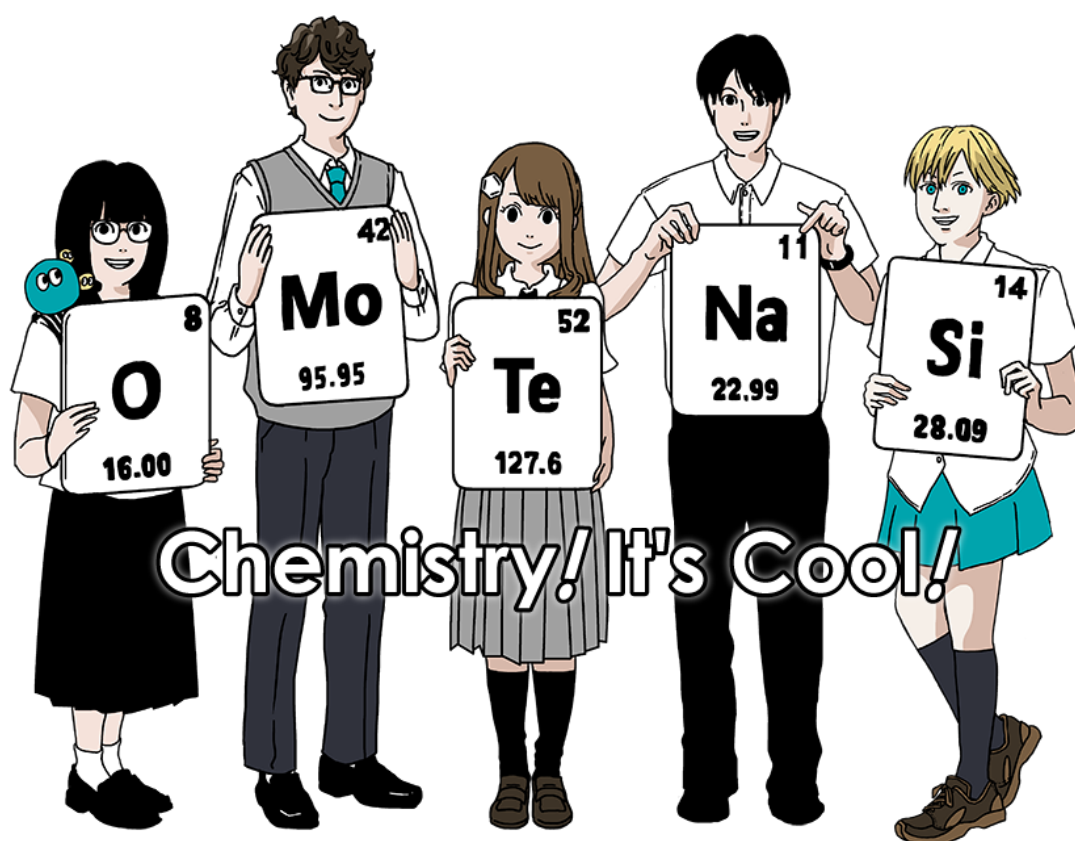
URYSpanish (Uruguay)

Olimpíada Internacional de Química 2021, Japón

53ra IChO2021, Japón

25 de julio - 2 de agosto, 2021

<https://www.icho2021.org>





## Instrucciones Generales

- Tienes permitido usar únicamente lapicera para escribir las respuestas
- Tu calculadora no debe ser programable
- La prueba consta de **9 problemas**
- Puedes resolver los problemas en cualquier orden
- Tendrás **5 horas** para resolver todos los problemas
- Puedes **comenzar** a trabajar solamente luego de que la orden de comienzo (**START**) sea dada
- Todos los resultados deberán ser escritos en los correspondientes recuadros de respuesta, con lapicera, en las **hojas de respuestas**. Utiliza el dorso de las hojas de preguntas si necesitas papel borrador. Recuerda que las respuestas fuera de los recuadros de respuesta no serán tenidas en cuenta en la calificación.
- Escribe en los recuadros de respuesta, calculos que sean relevantes, cuando lo consideres necesario. Se asignarán todos los puntos a una respuesta correcta sólo cuando muestres tu trabajo.
- El o la vigilante realizará una advertencia cuando falten **30 minutos** para la orden de detenerse (**STOP**).
- **Deberás detenerte** cuando la señal **STOP** sea dada. Si continúas escribiendo tu prueba será anulada.
- La versión oficial en inglés de la prueba estará disponible si lo solicitas, solamente con el fin de realizar aclaraciones
- No puedes dejar tu lugar de trabajo sin solicitarlo. Si requieres asistencia (calculadora rota, necesidad de ir al baño, etc.), levanta la mano y espera hasta que un vigilante llegue.

**BUENA SUERTE !**

## Problemas e información de puntajes

	Titulo	Puntaje total	Porcentaje
1	Hidrógeno en la superficie de un metal	24	11
2	Cápsula del tiempo de isótopos	35	11
3	Ley de Lambert-Beer?	22	8
4	La Química Redox del Zinc	32	11
5	Silicio misterioso	60	12
6	La Química del Estado Sólido de los Metales de Transición	45	13
7	Jugando con Aromaticidad no-benzenoide	36	13
8	Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad	26	11
9	Me gusta y no me gusta de las Cápsulas	23	10
	<b>Total</b>	<b>300</b>	<b>100</b>



## Constantes físicas y ecuaciones

### Constantes

Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Carga elemental	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa del electrón	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante eléctrica (permitividad del vacío)	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Número de Avogadro	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de los gases ideales	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Unidad de Masa Atómica unificada	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Presión estándar	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Presión atmosférica	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
0 grados Celsius	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Ångstrom	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Picómetro	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
Parte por millón	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
Parte por billón	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
Parte por trillón	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Base del logaritmo natural (número de Euler)	$e = 2.718281828459045$

## Ecuaciones

Ley de los gases ideales	$PV = nRT$ , donde $P$ es la presión, $V$ el volumen, $n$ la cantidad de sustancia y $T$ la temperatura absoluta del gas ideal.
Ley de Coulomb	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , donde $F$ es la fuerza electrostática, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ es la constante de Coulomb, $q_1$ y $q_2$ son las magnitudes de las cargas, y $r$ es la distancia entre las cargas.
Primera Ley de la Termodinámica	$\Delta U = q + w$ , donde $\Delta U$ es el cambio en la energía interna, $q$ es el calor suministrado, $w$ es el trabajo realizado.
Entalpía, $H$	$H = U + PV$
Entropía basada en el principio de Boltzmann $S$	$S = k_B \ln W$ , donde $W$ es el número de microestados
El cambio de entropía, $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , donde $q_{\text{rev}}$ es el calor del proceso reversible.
Energía libre de Gibbs, $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , donde $K$ es la constante de equilibrio, $z$ es el número de electrones, $E^\circ$ es el potencial estándar del electrodo.
Cociente de reacción, $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Para la reacción: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , donde $[A]$ es la concentración de A.

Cambio en el calor, $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , donde $c_m$ es la capacidad calorífica molar independiente de la temperatura.
Ecuación de Nernst para reacciones redox	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , donde $C_{\text{ox}}$ es la concentración de la especie oxidada, $C_{\text{red}}$ es la concentración de la especie reducida.
Ecuación de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , donde $k$ es la constante de velocidad, $A$ es el factor pre-exponencial, $E_a$ es la energía de activación. $\exp(x) = e^x$
Ecuación de Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$ , donde $A$ es la absorbancia, $\varepsilon$ es el coeficiente de absorción molar, $l$ es el largo del camino óptico, $c$ es la concentración de la solución.
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	Para un equilibrio; $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , donde la constante de equilibrio es $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energía de un fotón	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , donde $\nu$ es la frecuencia, $\lambda$ es la longitud de onda de la radiación.
Suma de series geométricas	Cuando $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Ecuación de aproximación que puede ser utilizada para resolver problemas.	Cuando $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

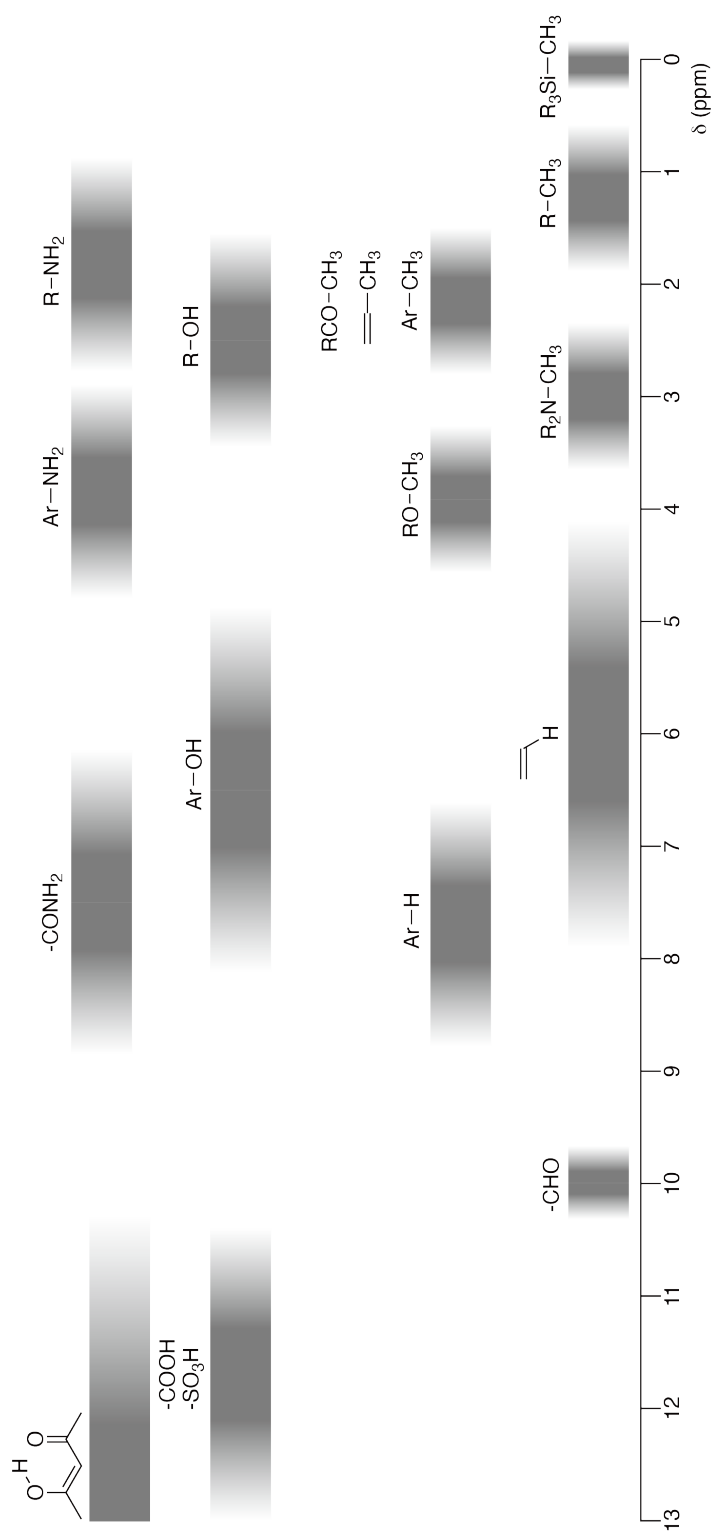
## Tabla Periódica

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]
57-71 La-Lu Lanthanoids		59 Pr Praseodymium 140.908	58 Ce Cerium 140.116	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.045	71 Lu Lutetium 174.967		
89-103 Ac-Lr Actinoids		91 Pa Protactinium 231.036	90 Th Thorium 232.038	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [239]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [252]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [262]		

Key:

113 Nh Nihonium [278]	atomic number
Symbol	Symbol
name	name
atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]	atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

Desplazamientos Químicos  $^1\text{H-RMN}$







URY-4 C-0 G-8

**G0-8**  
URYSpanish (Uruguay)

---

$\Delta\delta$  para una sustitución con grupo alquilo: *ca.* +0,4 ppm

URY-4 C-1 C-1

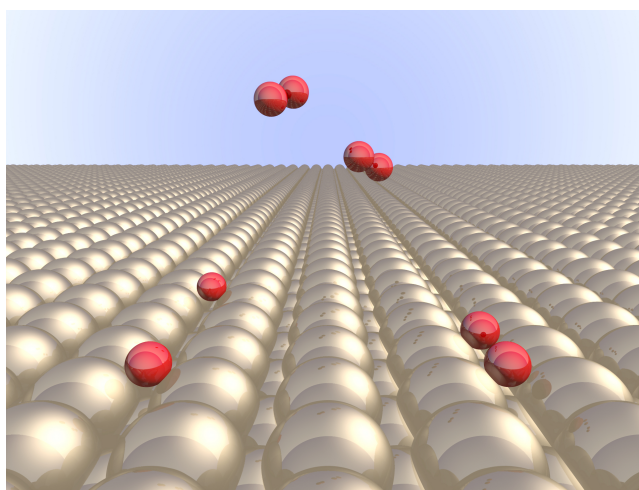
**URY-4 C-1 C**  
Agustín Corbo Borche

**ICHO**  
**Problem 1**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Hidrógeno en la superficie de un metal

11% del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntos	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Puntaje							



Es de esperar que el hidrógeno sea una fuente de energía futura que no dependa de combustibles fósiles. En este ejercicio, consideraremos el proceso de almacenamiento de hidrógeno en un metal, que está relacionado con la tecnología de transporte y almacenamiento de hidrógeno.

### Parte A

Dado que el hidrógeno se absorbe en el cuerpo de un metal a través de su superficie, consideremos primero el proceso de adsorción del hidrógeno en la superficie del metal.,  $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ , donde los estados gaseosos y adsorbidos del hidrógeno se representan como (g) y (ad), respectivamente. Las moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ) que alcanzan la superficie del metal (M) se disocian en la misma y son adsorbidos como átomos de H (Fig. 1). En este ejercicio, la energía potencial de la molécula  $H_2$  es representada usando dos variables: la distancia interatómica,  $d$ , y la altura relativa a los átomos de la superficie del metal,  $z$ . Se asume que el eje entre los dos átomos de hidrógeno es paralelo a la superficie y que el centro de gravedad está siempre sobre la línea punteada vertical en la Fig. 1. La Fig. 2 muestra la gráfica de contornos de energía potencial para la disociación en la superficie. Los valores numéricos representan la energía potencial en kJ por mol de  $H_2$ . El espacio entre líneas sólidas corresponde a  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , el espacio entre líneas punteadas es de  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y el espacio entre líneas sólidas y punteadas es de  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La energía de vibración del punto cero se desprecia.

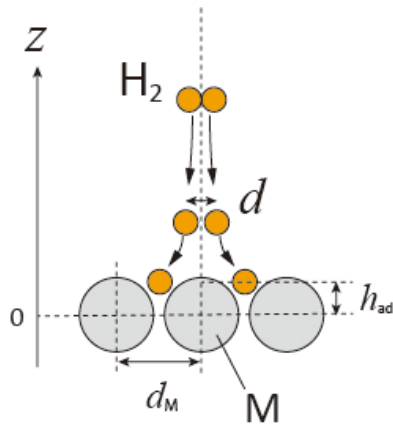


Fig. 1: Definición de las variables. El dibujo no está hecho a escala

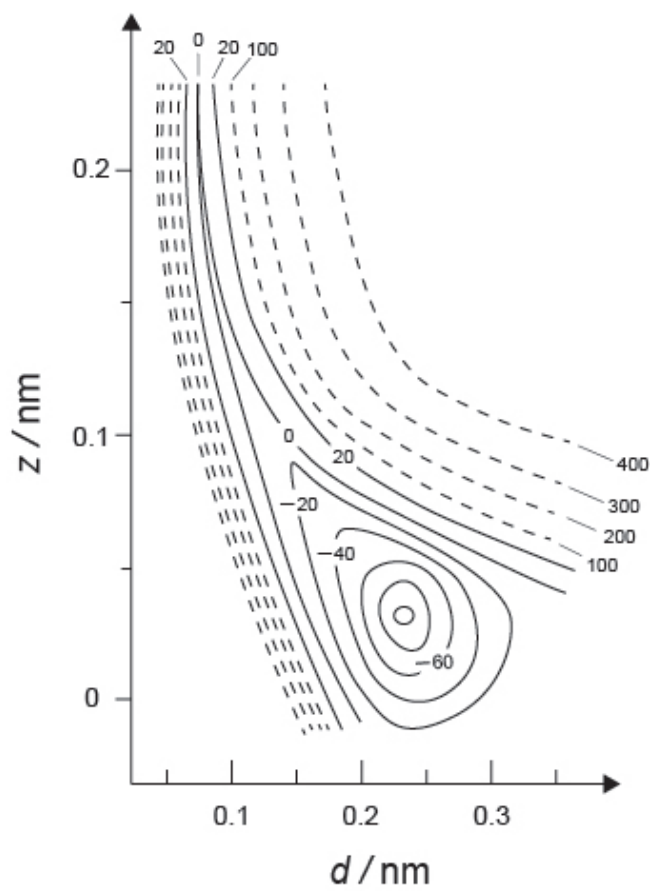


Fig. 2

- A.1** Para cada uno de los siguientes items (i)-(iii), **selecciona** entre A-G, el valor más cercano 6pt
- (i) La distancia interatómica para la molécula de H<sub>2</sub> gaseosa
  - (ii) La distancia interatómica entre átomos del metal ( $d_M$  en la Fig. 1)
  - (iii) La distancia de los átomos de H adsorbidos, respecto a la superficie ( $h_{ad}$  en la Fig. 1)

A. 0.03 nm   B. 0.07 nm   C. 0.11 nm   D. 0.15 nm  
E. 0.19 nm   F. 0.23 nm   G. 0.27 nm

- A.2** Para cada una de las siguientes (i)-(ii), **selecciona** el valor más cercano entre A-H. 4pt
- (i) la energía necesaria para la disociación de H<sub>2</sub> gaseoso a Hgaseoso  
[H<sub>2</sub>(g) → 2H(g)]
  - (ii) la energía liberada durante la adsorción de una molécula de H<sub>2</sub> gaseosa;  
[H<sub>2</sub>(g) → 2H(ad)]

A. 20 kJ mol<sup>-1</sup>   B. 40 kJ mol<sup>-1</sup>   C. 60 kJ mol<sup>-1</sup>   D. 100 kJ mol<sup>-1</sup>  
E. 150 kJ mol<sup>-1</sup>   F. 200 kJ mol<sup>-1</sup>   G. 300 kJ mol<sup>-1</sup>   H. 400 kJ mol<sup>-1</sup>

## Parte B

Los átomos de hidrógeno adsorbidos, o bien son absorbidos dentro del cuerpo del metal, o bien se recombinan y son desorbidos de nuevo a la fase gaseosa, como se muestra en las reacciones (1a) y (1b). H(ad) representa un átomo de hidrógeno absorbido en el cuerpo del metal.



Las velocidades de reacción por sitio en la superficie, para la adsorción, desorción y absorción son, respectivamente,  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  y  $r_3[\text{s}^{-1}]$ . Se pueden expresar como:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

donde  $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2 [\text{s}^{-1}]$  y  $k_3 [\text{s}^{-1}]$  son las constantes de velocidad de las reacciones y  $P_{\text{H}_2}$  es la presión de  $\text{H}_2$ . Entre los sitios disponibles en la superficie,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) es la fracción ocupada por átomos de H. Se asume que la adsorción y desorción son rápidas comparadas con la absorción ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) y que  $\theta$  permanece constante.

**B.1**  $r_3$  puede ser expresada como:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

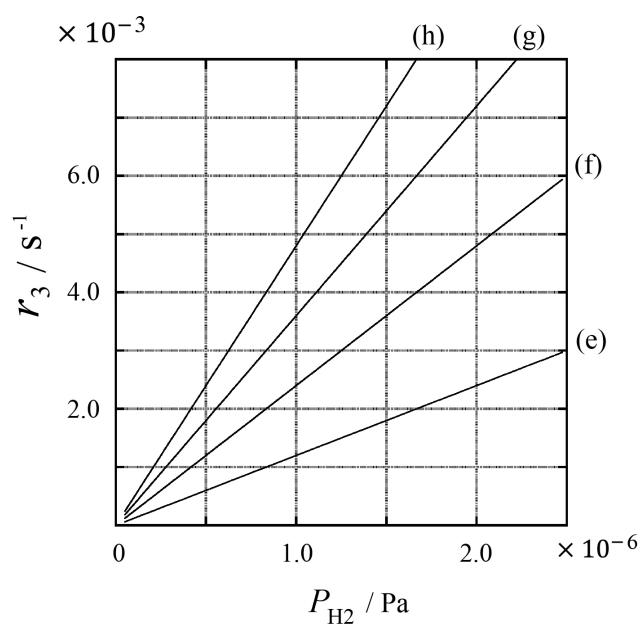
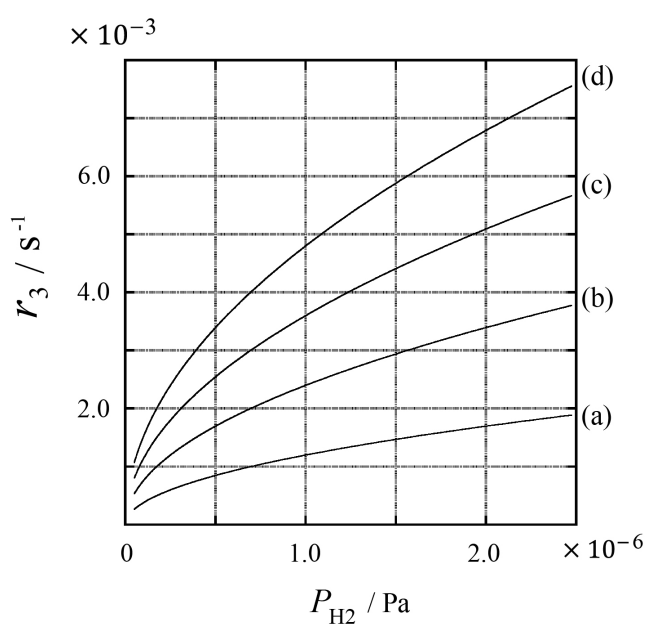
Expresa  $C$  usando  $k_1$  y  $k_2$ .

Una muestra de metal con un área superficial  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  fue colocada en un contenedor ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) con  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). La densidad de sitios de adsorción de átomos de hidrógeno fue de  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . La temperatura de la superficie se mantuvo a  $T = 400 \text{ K}$ . A medida que la reacción (1) tiene lugar,  $P_{\text{H}_2}$  fue disminuyendo a una velocidad de reacción constante de  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Asume que  $\text{H}_2$  es un gas ideal y que el volumen de la muestra del metal es despreciable.

**B.2** **Calcula** la cantidad de átomos de H en moles, absorbidos por unidad de área de la superficie del metal, por unidad de tiempo,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ]. 3pt

**B.3** A  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equivale a  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . **Calcula** el valor de  $k_3$  a  $400 \text{ K}$ . Si no obtuviste la respuesta en **B.2**, utiliza  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**B.4** A una temperatura diferente  $T$ , se observan  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  y  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Para  $r_3$  como una función de  $P_{\text{H}_2}$  a esta temperatura, **selecciona** el gráfico correcto de (a)–(h). 3pt





URY-4 C-1 A-1

**A1-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Hidrógeno en la superficie de un metal

### Parte A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)





URY-4 C-1 A-2

**A1-2**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



URY-4 C-1 A-3

**A1-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.3** (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{10em}} \text{ s}^{-1}$$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

URY-4 C-2 C-1

**URY-4 C-2 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Cápsula del tiempo Isotópica

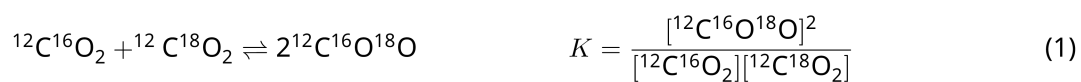
11 % del total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Puntos	8	8	10	9	<b>35</b>
Puntaje					



Las entidades moleculares que difieren solamente en composición isotópica, como por ejemplo CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>D, se llaman isotopólogos. Estas se consideran como especies químicas que poseen las mismas características. Sin embargo, en la naturaleza existe una pequeña diferencia.

Puedes asumir que todas las sustancias mostradas en esta pregunta están en fase gaseosa.

Considerando el siguiente equilibrio:



La entropía,  $S$ , aumenta al aumentar el número de estados microscópicos posibles de un sistema,  $W$ :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

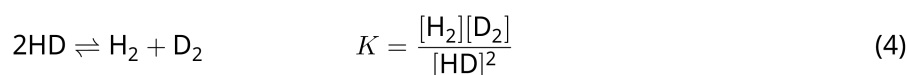
$W = 1$  para  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  y  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . En contraste,  $W = 2$  para una molécula de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  porque los átomos de oxígeno son distinguibles entre sí en esta molécula. Ya que en el lado derecho de la ecuación del equilibrio mostrado en eq. 1 hay dos moléculas de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , entonces  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** El cambio en la entalpía,  $\Delta H$ , del eq. 3 es positivo, independientemente de la temperatura. 8pt



**Calcula** las constantes de equilibrio,  $K$ , para la eq. 3 a temperatura muy baja (puedes suponer  $T \rightarrow 0$ ) y otra muy alta (puedes suponer  $T \rightarrow +\infty$ ). Puedes asumir que la reacción permanece incambiada a esas temperaturas y que  $\Delta H$  converge a un valor constante para temperaturas altas.

El  $\Delta H$  del siguiente proceso puede ser explicado por las vibraciones moleculares.



A  $T = 0$  K, la energía vibracional de una molécula diatómica cuya frecuencia de vibración es  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ], se expresa como:

$$E = \frac{1}{2} h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\mu$  la masa reducida, expresada en forma de masa de los dos átomos en la molécula diatómica,  $m_1$  y  $m_2$ , de acuerdo con:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

**A.2** La vibración de  $\text{H}_2$  es en  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  cuando se expresa como número de onda. 8pt  
**Calcula** el  $\Delta H$  de la reacción representada por la ecuación siguiente a  $T = 0$  K en  $\text{J mol}^{-1}$ .



Asume que:

- sólo la energía vibracional contribuye al  $\Delta H$ .
- los valores de  $k$  para  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , y  $\text{D}_2$  son idénticos.
- la masa de H es 1 Da y la masa de D es 2 Da.

La relación molar de  $\text{H}_2$ , HD, y  $\text{D}_2$  depende de la temperatura en un sistema en equilibrio. Aquí  $\Delta_{\text{D}_2}$  se define como el cambio en la relación molar de  $\text{D}_2$ .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Aquí,  $R_{\text{D}_2}$  se refiere a  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  en la muestra y  $R_{\text{D}_2}^*$  se refiere a  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  a  $T \rightarrow +\infty$ . Se debe notar aquí que la distribución de isótopos se vuelve aleatoria a  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Calcula**  $\Delta_{\text{D}_2}$  con la abundancia natural de D cuando el intercambio isotópico está en equilibrio a la temperatura en que  $K$  en la eq. 4 es 0.300. Asume que la relación de abundancia natural de D y H son  $1.5576 \times 10^{-4}$  y  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ , respectivamente. 10pt

En general, la relación molar del isotopólogo doblemente sustituido, que contiene dos isótopos pesados en una misma molécula, aumenta al bajar la temperatura. Consideremos la relación molar de las moléculas de CO<sub>2</sub> con pesos moleculares 44 and 47, que son descritas abajo como CO<sub>2</sub>[44] y CO<sub>2</sub>[47]. El valor  $\Delta_{47}$  se define como:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

$R_{47}$  se refiere a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  en la muestra, y  $R_{47}^*$  se refiere a  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  a  $T \rightarrow +\infty$ . La abundancia natural de los átomos de carbono y oxígeno se muestran debajo. Ignora los isótopos que no son mostrados.

	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C
Abundancia natural	0.988888	0.011112

	<sup>16</sup> O	<sup>17</sup> O	<sup>18</sup> O
Abundancia natural	0.997621	0.0003790	0.0020000

La dependencia de  $\Delta_{47}$  con la temperatura, se determina con la siguiente ecuación, donde  $T$  es la temperatura absoluta, en unidades en K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** El  $R_{47}$  del plancton fósil obtenido del fondo del mar Antártico fue  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **9pt**  
**Estima** la temperatura usando este  $R_{47}$ . Esta temperatura es interpretada como la temperatura del aire durante la era en la que el plancton vivió. Considera solamente el isotopólogo más común de CO<sub>2</sub>[47] para el cálculo.



URY-4 C-2 A-1

**A2-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Cápsula del tiempo Isotópica

**A.1** (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$  \_\_\_\_\_ ,  $T \rightarrow +\infty : K =$  \_\_\_\_\_





URY-4 C-2 A-2

**A2-2**  
URYSpanish (Uruguay)

**A.2** (8 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$



URY-4 C-2 A-3

# A2-3

URYSpanish (Uruguay)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



URY-4 C-2 A-4

**A2-4**  
URYSpanish (Uruguay)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_ K

URY-4 C-3 C-1

**URY-4 C-3 C**  
Agustín Corbo Borche

**ICHO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

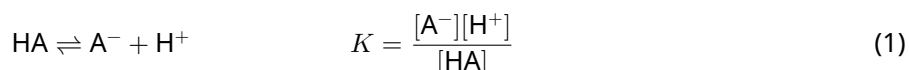
## Ley de Lambert-Beer?

8 % del total				
Pregunta	A.1	B.1	B.2	Total
Puntos	10	6	6	<b>22</b>
Puntaje				

En este problema, ignora la absorción de la celda y del solvente. Las temperaturas de todas las soluciones y gases se mantienen constantes a 25 °C.

### Parte A

Una solución acuosa **X** fue preparada usando HA y NaA. Las concentraciones  $[A^-]$ ,  $[HA]$ , y  $[H^+]$  en la solución **X** son  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , y  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, lo cual se correlaciona mediante el siguiente equilibrio ácido-base:



El largo del camino óptico es  $l$  en la Parte A. Desprecia el cambio de densidad de la solución al diluir. Asume que no ocurren otras reacciones químicas además de la representada en la eq 1.

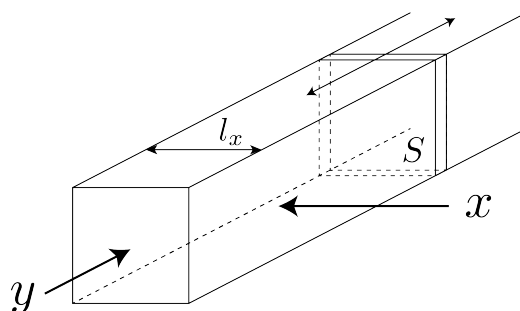
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | La absorbancia de <b>X</b> fue $A_1$ a una longitud de onda $\lambda_1$ . Luego, se diluyó la solución <b>X</b> al doble del volumen inicial utilizando ácido clorhídrico con $\text{pH} = 2.500$ . Luego de dicha dilución, la absorbancia continuó siendo $A_1$ a $\lambda_1$ . <b>Determina</b> la relación $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$ , donde $\epsilon_{HA}$ y $\epsilon_{A^-}$ representan los coeficientes de absorción de HA y $A^-$ , respectivamente, a $\lambda_1$ . | 10pt |
|------------|---|------|

Parte B

Consideremos el siguiente equilibrio en fase gaseosa.



Un gas puro D se utiliza para llenar un contenedor cúbico con una pared móvil transparente cuya sección transversal es  $S$  (ver la figura debajo) a una presión  $P$ , y se deja establecer el equilibrio manteniendo la presión total igual a  $P$ . La absorbancia del gas es  $A = \varepsilon(n/V)l$ , donde  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , y  $l$  son el coeficiente de absorción, la cantidad de gas en moles, el volumen del gas, y el largo del camino óptico, respectivamente. Asume que todos los componentes de la mezcla gaseosa se comportan como gases ideales.



Utiliza las siguientes definiciones si es necesario.

	Estado inicial		Al alcanzar el equilibrio	
	D	M	D	M
Presión parcial	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Cantidad en moles	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Volumen	$V_0$		$V$	

**B.1** La absorbancia del gas a  $\lambda_{B1}$  medido desde la dirección  $x$  ( $l = l_x$ ) fue  $A_{B1}$  tanto en el estado inicial como al alcanzar el equilibrio. **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B1}$ , donde  $\varepsilon_D$  y  $\varepsilon_M$  representan los coeficientes de absorción de D y M respectivamente. 6pt

**B.2** La absorbancia del gas a  $\lambda_{B2}$  medida desde la dirección  $y$  fue  $A_{B2}$  tanto en el estado inicial ( $l = l_{y0}$ ) como luego de alcanzado el equilibrio ( $l = l_y$ ). **Determina** la relación  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  a  $\lambda_{B2}$ . 6pt



URY-4 C-3 A-1

**A3-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Ley de Lambert-Beer?

### Parte A

**A.1** (10 pt)

(Continúa en la siguiente página)



URY-4 C-3 A-2

**A3-2**  
URYSpanish (Uruguay)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$  \_\_\_\_\_





URY-4 C-3 A-3

**A3-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



URY-4 C-3 A-4

**A3-4**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

URY-4 C-4 C-1

**URY-4 C-4 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 4**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## La Química Redox del Zinc

11 % del total							
Pregunta	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Total
Puntos	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Puntaje							



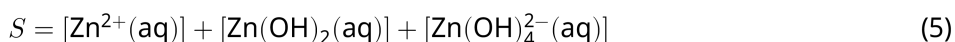
El zinc ha sido utilizado por mucho tiempo para preparar aleaciones para materiales como el latón y el acero. El zinc contenido en aguas de desechos industriales es separado por precipitación para detoxificar el agua, y el precipitado obtenido es reducido para recuperar y reutilizar el zinc metálico.

### Parte A

El equilibrio de disolución del hidróxido de zinc  $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$  a  $25^\circ\text{C}$  y las constantes de equilibrio relevantes, se muestran en las eq. 1-4.



La solubilidad,  $S$ , del zinc (concentración de zinc en una solución acuosa saturada) se muestra en la eq. 5.



**A.1** Cuando los equilibrios de las eq. 1–4 se establecen, **calcula** el rango de pH en el cual  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  es la especie mayoritaria de entre  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  y  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

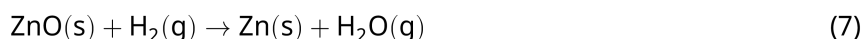
**A.2** Una solución acuosa saturada de  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  con  $\text{pH} = 7.00$  fue preparada y filtrada. Se agregó NaOH al filtrado, para incrementar el pH hasta 12.00. **Calcula** el porcentaje molar de zinc que precipita al incrementar el pH desde 7.00 hasta 12.00. Desprecia el cambio de volumen y temperatura. 5pt

## Parte B

Luego, el hidróxido de zinc recuperado se calienta para obtener óxido de zinc, de acuerdo con la ecuación que se muestra debajo:



Luego, el óxido de zinc se reduce a zinc metálico con hidrógeno:



**B.1** Para que la reacción (7) pueda proceder a una presión de hidrógeno mantenida a 1 bar, es necesario reducir la presión de vapor de agua generada. **Calcula** el límite superior de presión parcial de vapor de agua para permitir que la reacción (7) se pueda llevar a cabo a  $300^\circ\text{C}$ . Aquí, las energías de Gibbs de formación del óxido de zinc y el vapor de agua a  $300^\circ\text{C}$  y 1 bar para todas las especies gaseosas son:  $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. 4pt

El zinc metálico es utilizado como material para el electrodo negativo (ánodo) en baterías metal-aire. El electrodo consiste en Zn y ZnO. Utiliza la siguiente reacción redox para generar electricidad con la fuerza electromotriz (FEM) a  $25^\circ\text{C}$  y a una presión de 1 bar,  $E^\circ$ .



**B.2** Una batería de zinc-aire es descargada durante 24 horas a 20mA. **Calcula** el cambio en masa del electrodo negativo (ánodo) de la batería. 3pt



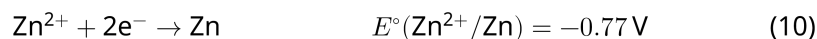
Monte Fuji

- B.3** Considera el cambio en la FEM de una batería zinc-aire, dependiendo del entorno. **Calcula** la FEM en la cima del Monte Fuji, donde la temperatura y altura son  $-38^\circ\text{C}$  (en febrero) y 3776 m, respectivamente. La presión atmosférica es representada por: 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left( 1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

a la altitud  $h$  [m] y temperatura  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. La relación molar de oxígeno en la atmósfera es de 21%. El cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción (8) es  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $-38^\circ\text{C}$  y 1 bar.

- B.4** **Calcula** el cambio en la energía de Gibbs para la reacción (6) a  $25^\circ\text{C}$ . Nota: los potenciales de reducción estándar  $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+})$  y  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  a  $25^\circ\text{C}$  y 1 bar son los mostrados en (10) y (11), respectivamente. 9pt





URY-4 C-4 A-1

**A4-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## La Química Redox del Zinc

### Parte A

**A.1** (6 pt)

\_\_\_\_\_ < pH < \_\_\_\_\_



URY-4 C-4 A-2

**A4-2**  
URYSpanish (Uruguay)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %





URY-4 C-4 A-3

**A4-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$  \_\_\_\_\_ bar

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



URY-4 C-4 A-4

**A4-4**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v



URY-4 C-4 A-5

**A4-5**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

URY-4 C-5 C-1

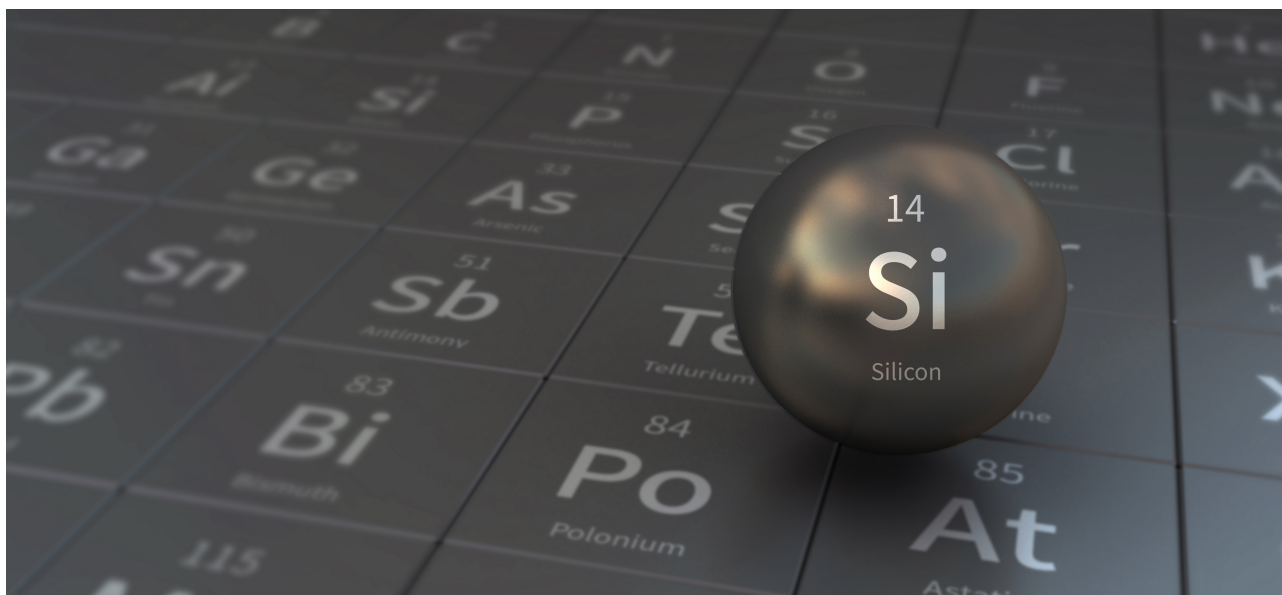
**URY-4 C-5 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Silicio Misterioso

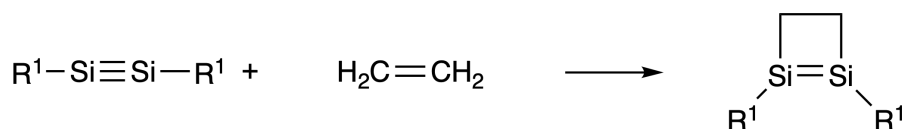
12 % del total								
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Puntos	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Puntaje								



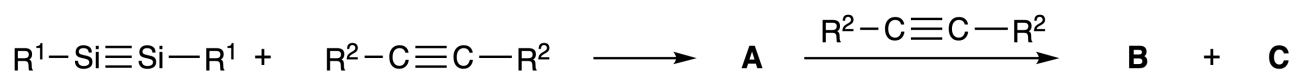
Aunque el silicio es un elemento del grupo 14 al igual que el carbono, sus propiedades difieren significativamente.

### Parte A

A diferencia del triple enlace carbono-carbono, el triple enlace silicio-silicio en un compuesto formulado como  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: sustituyente orgánico) es extremadamente reactivo. Por ejemplo, este reacciona con etileno para formar un compuesto cíclico que contiene un anillo de cuatro miembros.



Cuando  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  es tratado con un alquino ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), se forma como primer intermediario el anillo de cuatro miembros **A**. La reacción de otra molécula de  $R^2-C \equiv C-R^2$  con **A** produce los isómeros **B** y **C**, ambos con estructuras cíclicas conjugadas tipo bencenoides, llamados 'disilabencenos' que contienen un anillo de seis miembros y pueden ser formulados como  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



El análisis de  $^{13}C$  RMN de los correspondientes anillos de seis miembros con esqueletos  $Si_2C_4$  muestran dos señales para **B** y una señal para **C**.

**A.1** **Dibuja** la fórmula estructural de **A**, **B**, y **C** usando  $R^1$ ,  $R^2$ , Si, y C, con una de las posibles estructuras de resonancia. 9pt

**A.2** **Calcula** la energía de estabilización aromática (EEA) para benceno y **C** (en el caso que  $R^1 = R^2 = H$ ) como valores positivos, considerando el cambio de entalpía en algunas de las reacciones de hidrogenación de sistemas insaturados que se muestran debajo (Fig. 1). 7pt

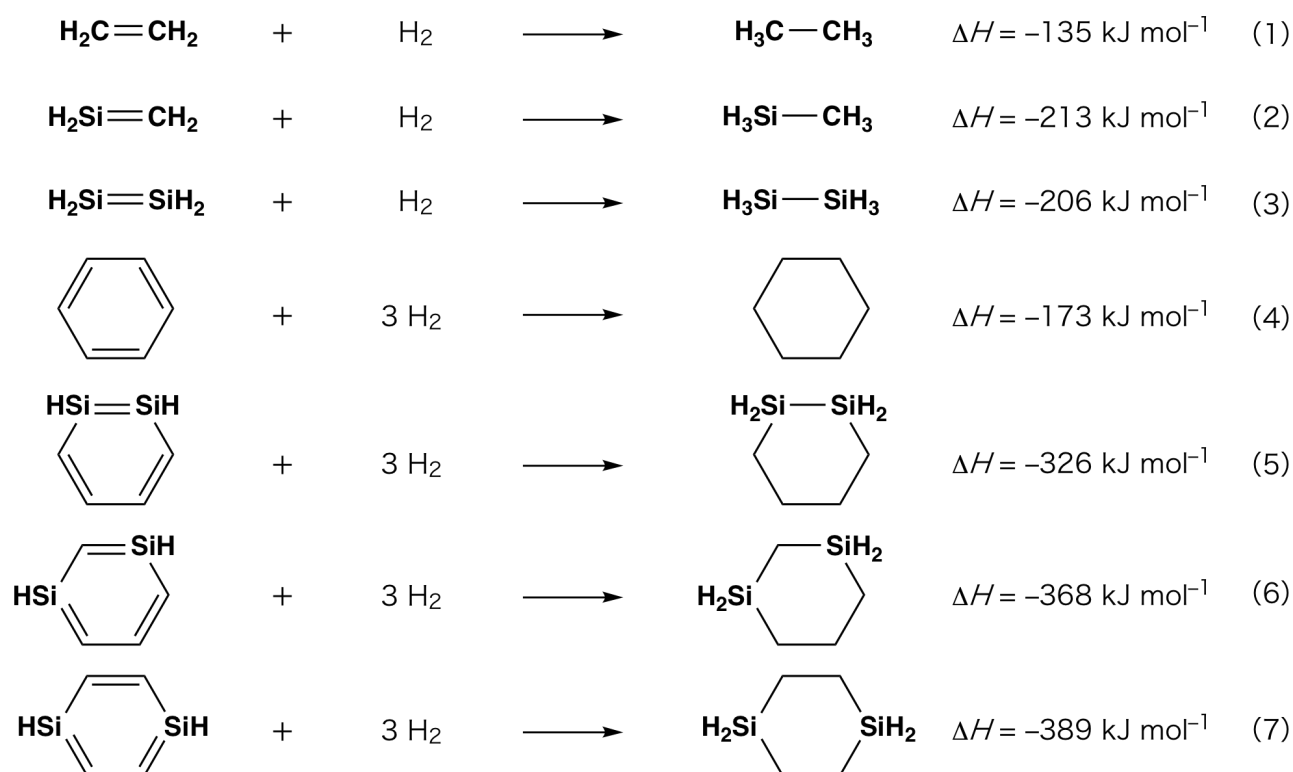


Fig. 1

Cuando una solución de **C** en xileno es calentada, ocurre una isomerización para da una mezcla en equilibrio de los compuestos **D** y **E**. La relación molar es **D** : **E** = 1 : 40.0 a 50.0 °C y **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 °C.

**A.3** **Calcula**  $\Delta H$  para la transformación de **D** en **E**. Asume que  $\Delta H$  no depende de la temperatura. 6pt

La isomerización de **C** a **D** y a **E** procede mediante la transformación de enlaces  $\pi$  en enlaces  $\sigma$  sin ruptura de ningún enlace  $\sigma$ . El análisis de  $^{13}\text{C}$  RMN de los esqueletos  $\text{Si}_2\text{C}_4$  presenta una señal para **D** y dos señales para **E**. El esqueleto de **D** no presenta ningún ciclo de tres miembros, mientras que **E** tiene dos ciclos de tres miembros que comparten un lado.

**A.4** **Dibuja** la fórmula estructural de **D** y **E** usando  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si, and C. 10pt

## Parte B

El silicio es capaz de formar compuestos con alto índice de coordinación (más de cuatro sustituyentes) con elementos electronegativos como el flúor. Como los fluoruros metálicos son comunmente utilizados como agentes de fluoración, los fluoruros de silicio con alto índice de coordinación también actuan como agentes de fluoración.

La reacción de fluoración de  $\text{CCl}_4$  usando  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  se llevó a cabo como se describe a continuación.

- **Estandarización de una solución de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  :**

- Preparación

Solución acuosa **F**: 0.855 g de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

Solución acuosa **G**: 6.86 g de  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568.424 \text{ g mol}^{-1}$ ) disueltos en agua (volumen total: 200 mL).

- Procedimiento

Volumetría de precipitación de la solución **F** (50.0 mL) por agregado gota a gota de la solución **G** en presencia de anaranjado de xileno como indicador, el cual coordina con  $\text{Ce}^{3+}$ . Luego de agregar 18.8 mL de solución **G**, el color de la solución cambia de amarillo a magenta. El precipitado generado es un compuesto binario que contiene  $\text{Ce}^{3+}$ , y el único compuesto de silicio resultante es  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Escribe** la ecuación balanceada para la reacción de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  con  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reacción de  $\text{CCl}_4$  con  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Las pérdidas de sustancias, por ejemplo por evaporación, son despreciables durante las siguientes operaciones)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  se agregó a  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) y se calentó a  $300^\circ\text{C}$  en un recipiente sellado resistente a la presión. El  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  que no reaccionó y el  $\text{NaCl}$  generado fueron removidos por filtración. El filtrado se diluyó a un volumen total de 1.00 L con  $\text{CCl}_4$  (solución **H**). Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{19}\text{F}$  de la solución **H** mostraron  $\text{SiF}_4$  como el único compuesto de silicio. En el espectro de  $^{19}\text{F}$  RMN, además de las señales de  $\text{SiF}_4$ , se observaron las señales correspondientes a  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , y  $\text{CF}_4$  (cf. Tabla 1). Los valores relativos de integración del espectro de  $^{19}\text{F}$  RMN son proporcionales al número de núcleos de flúor.

Tabla 1

Datos del $^{19}\text{F}$ RMN	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integración relativa	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  se hidroliza para dar  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  de acuerdo con la siguiente eq. 8:



La solución **H** (10 mL) fue agregada a un exceso de agua, resultando en la hidrólisis completa de  $\text{SiF}_4$ . Luego de la separación, el  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generado por hidrólisis, fue neutralizado en la solución acuosa y convertido completamente en  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (solución acuosa **J**).

El precipitado de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  sin reaccionar y  $\text{NaCl}$ , que fue removido por filtración en el primer paso (texto subrayado), fue completamente disuelto en agua para dar una solución acuosa (solución **K**; 10.0 L).

Luego, se realizaron volumetrías de precipitación adicionales usando la solución **G**, y los puntos finales de estas valoraciones con **G** fueron las siguientes:

• Para solución **J** (cantidad total): 61.6 mL.

• Para 100 mL de solución **K**: 44.4 mL.

Se debe notar aquí que la coexistencia de  $\text{NaCl}$  o  $\text{SiO}_2$  no tiene efecto en la volumetría de precipitación.

**B.2** Calcula la masa de  $\text{NaCl}$  producida en el recipiente de reacción (información subrayada) y calcula la masa ( $x$  [g]) de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  utilizada como material de partida. 15pt

**B.3** El 77.8% del  $\text{CCl}_4$  utilizado como material de partida no reaccionó. Calcula la masa de  $\text{CF}_3\text{Cl}$  generada. 8pt





URY-4 C-5 A-1

**A5-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Silicio Misterioso

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** : \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$



URY-4 C-5 A-2

**A5-2**  
URYSpanish (Uruguay)

**A.3** (6 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



URY-4 C-5 A-3

**A5-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(Continúa en el página siguiente)



URY-4 C-5 A-4

**A5-4**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



URY-4 C-5 A-5

**A5-5**  
URYSpanish (Uruguay)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

URY-4 C-6 C-1

**URY-4 C-6 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 6**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## La Química del Estado Sólido de los Metales de Transición

13% del total											
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Total
Puntos	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Puntaje											



Volcán en la isla Sakurajima

### Parte A

Japón es uno de los países con mayor número de volcanes del mundo. Cuando los minerales de silicato cristalizan a partir de magma, una parte de los iones de los metales de transición ( $M^{n+}$ ) presentes en el magma se incorporan a los minerales de silicato. Los iones  $M^{n+}$  estudiados en este problema se encuentran coordinados por iones óxido ( $O^{2-}$ ) y adoptan un entorno coordinado con geometría tetraédrica ( $T_d$ ) en el magma, y un entorno hexacoordinado con geometría octaédrica ( $O_h$ ) en los minerales de silicato, donde ambos muestran una configuración electrónica de alto espín. El coeficiente de distribución de  $M^{n+}$  entre los minerales de silicato y el magma,  $D$ , puede expresarse como:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

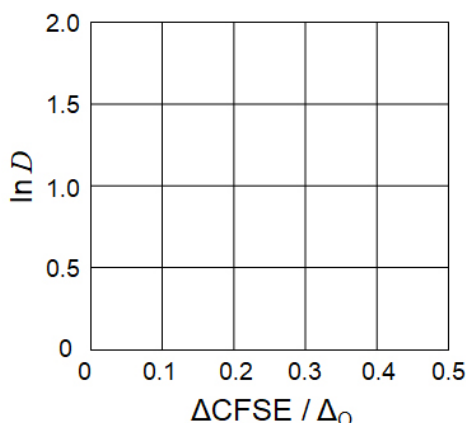
donde  $[M]_s$  y  $[M]_l$  son las concentraciones de  $M^{n+}$  en los minerales de silicato y el magma, respectivamente. La siguiente tabla muestra los valores de  $D$  para  $Cr^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  como ejemplos.

	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1

Supongamos que  $\Delta_o$  y  $CFSE^O$  son la energía de separación de los orbitales d de  $M^{n+}$  y la energía de estabilización del campo cristalino en un campo  $O_h$ , respectivamente. Supongamos que  $\Delta_T$  y  $CFSE^T$  son eso mismo en un campo  $T_d$ .

**A.1** **Calcula**  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  en función de  $\Delta_o$  para  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , y  $Co^{2+}$ ; 6pt  
Asumir  $\Delta_T = 4/9\Delta_o$ .

**A.2** Se observa una relación lineal al graficar  $\ln D$  en función de  $\Delta CFSE / \Delta_o$  en el sistema de coordenadas Cartesianas que se muestra debajo. 3pt  
**Estima**  $D$  para  $Co^{2+}$ .



Los óxidos metálicos MO (M: Ca, Ti, V, Mn, o Co) cristalizan en una estructura tipo cloruro de sodio, donde el ion  $M^{n+}$  adopta una geometría  $O_h$  con una configuración electrónica de alto espín. La energía reticular de estos óxidos está dada principalmente por interacciones de Coulomb basadas en el radio y carga de los iones, con contribuciones de la EECC (CFSE) del  $M^{n+}$  en el campo  $O_h$ .

**A.3** **Elige** entre las opciones (a) - (f) la que corresponde al set de energías reticulares [kJ mol<sup>-1</sup>] adecuado. 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878



Parte B

Una mezcla de óxidos **A**, que contiene  $\text{La}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , cristaliza en una celda unidad tetragonal mostrada en la Fig.1. En el octaedro  $[\text{CuO}_6]$ , la distancia Cu-O en el eje z ( $l_z$ ) es mayor que en el eje x ( $l_x$ ), y  $[\text{CuO}_6]$  está distorsionado de la geometría regular  $O_h$ . Esta distorsión remueve la degeneración de los orbitales  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  and  $d_{z^2}$ ).

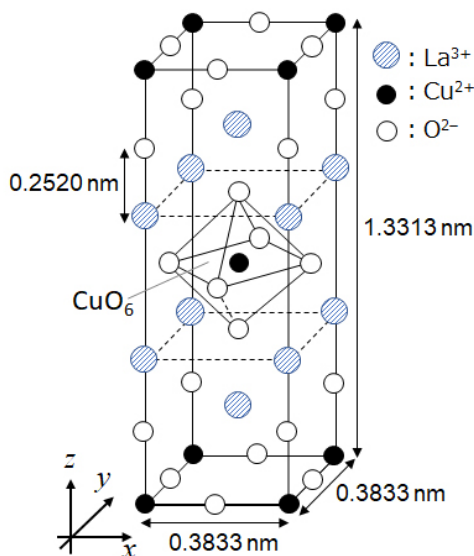


Fig. 1

**A** puede ser sintetizado por descomposición térmica (pirólisis) del complejo **B**, el cual se forma mezclando cloruros metálicos en soluciones acuosas diluidas de amoníaco conteniendo ácido escuárico  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , o sea, un diácido. El comportamiento de **B** durante la pirólisis en aire seco muestra una pérdida de masa de 29.1% a 200 °C debido a la pérdida de agua de cristalización, seguida de otra pérdida de masa a 700 °C debido a la liberación de  $\text{CO}_2$ . La pérdida de masa total durante la formación de **A** a partir de **B** es 63.6%. Se debe notar que en la reacción de pirólisis solamente se liberan agua y  $\text{CO}_2$ .

<b>B.1</b>	<b>Escribe</b> la fórmula química para <b>A</b> y <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Calcula</b> $l_x$ y $l_z$ usando la Fig. 1.	4pt
<b>B.3</b>	Para $\text{Cu}^{2+}$ en el octaedro distorsionado $[\text{CuO}_6]$ en <b>A</b> de la Fig. 1, <b>escribe</b> los nombres de los orbitales desdoblados $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ y $d_{z^2}$ ) en (i) y (ii), y <b>representa</b> la configuración electrónica en el recuadro punteado de la hoja de respuestas.	4pt

**A** es un aislante. Cuando un  $\text{La}^{3+}$  es sustituido por  $\text{Sr}^{2+}$ , se genera un hueco en el retículo cristalino que puede conducir electricidad. Como resultado, **A** adulterado con  $\text{Sr}^{2+}$  muestra una superconductividad debajo de 38 K. Cuando la reacción de sustitución ocurrió para **A**, se generaron  $2.05 \times 10^{27}$  huecos  $\text{m}^{-3}$

**B.4** **Calcula** el porcentaje de  $\text{Sr}^{2+}$  sustituido por  $\text{La}^{3+}$  basándote en la relación molar de la reacción de sustitución. Ten en cuenta que la valencia de los iones que constituyen la estructura cristalina no es alterada por la reacción de sustitución. 4pt

### Parte C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  está compuesto por cuatro  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  coordinados con dos  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  presenta altos niveles de simetría estructural, con dos ejes de simetría pasando a través de los átomos de carbono de los cuatro  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  y un eje de simetría que pasa a través de los dos  $\text{Cu}^{2+}$ , todos los cuales están orientados de manera ortogonal entre sí. Cuando se utiliza un ligando dicarboxilato en vez de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , se forma un "complejo jaula". El complejo jaula  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  está compuesto por el dicarboxilato plano **L1** (Fig. 2B) y  $\text{Cu}^{2+}$  (Fig. 2C). El ángulo  $\theta$  entre la dirección de coordinación de los dos carboxilatos, indicada por las flechas en la Fig. 2B, determina la estructura del complejo jaula.  $\theta$  is  $0^\circ$  para **L1**. Ten en cuenta que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 2.

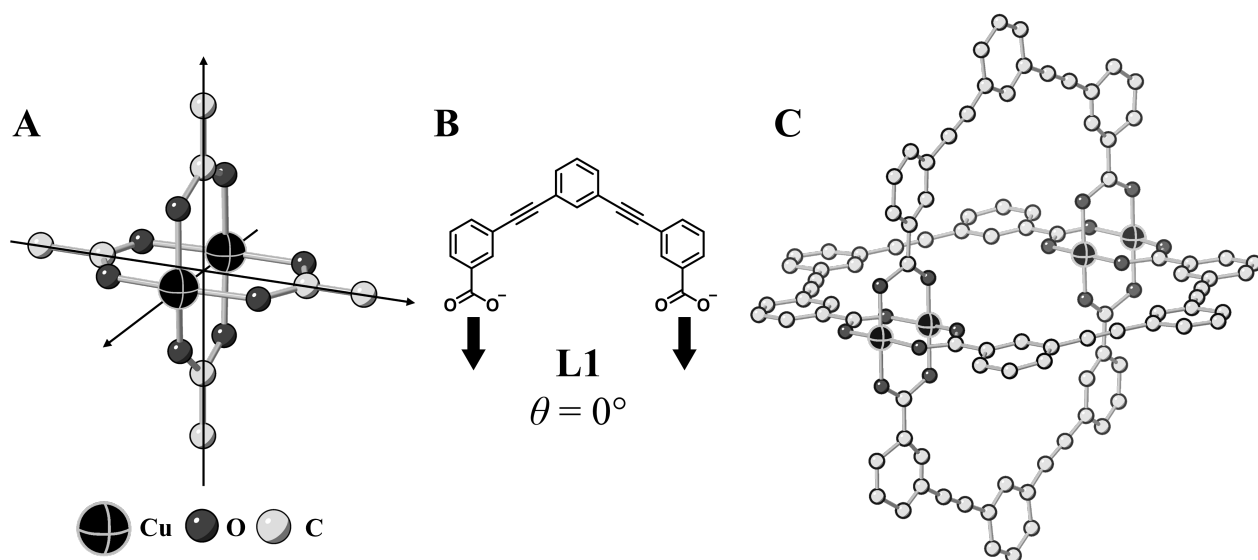
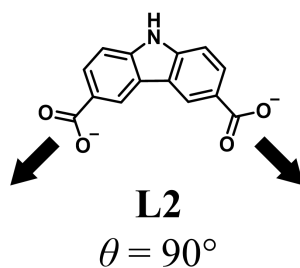


Fig. 2

- C.1 El ángulo  $\theta$  del dicarboxilato plano **L2** mostrado debajo está fijo a  $90^\circ$ . Si la composición del complejo jaula formado por **L2** y  $\text{Cu}^{2+}$  es  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **escribe** la menor combinación de números enteros para  $n$  y  $m$ . Asume que únicamente los grupos  $\text{CO}_2^-$  de **L2** forman enlaces de coordinación con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . 5pt



Un complejo de zinc,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contiene cuatro iones  $\text{Zn}^{2+}$  en entornos tetraédricos, seis  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , y un  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). En  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , el  $\text{O}^{2-}$  se ubica en el origen y los tres ejes que pasan a través de los átomos de carbono de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  se orientan de manera ortogonal entre sí. Cuando se utiliza *p*-bencendicarboxilato (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) en lugar de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , los *clusters* de  $\text{Zn}^{2+}$  se unen entre sí formando un sólido cristalino (**X**) llamado "polímero de coordinación poroso" (Fig. 3C). La composición de **X** es  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$ , y tiene una estructura cristalina cúbica con nanoporos. Un poro se representa como una esfera en la Fig. 3D, y cada *cluster* de  $\text{Zn}^{2+}$  tetraédrico se representa como un poliedro gris oscuro en la Fig. 3C y 3D. Observa que los átomos de hidrógeno no se muestran en la Fig. 3.

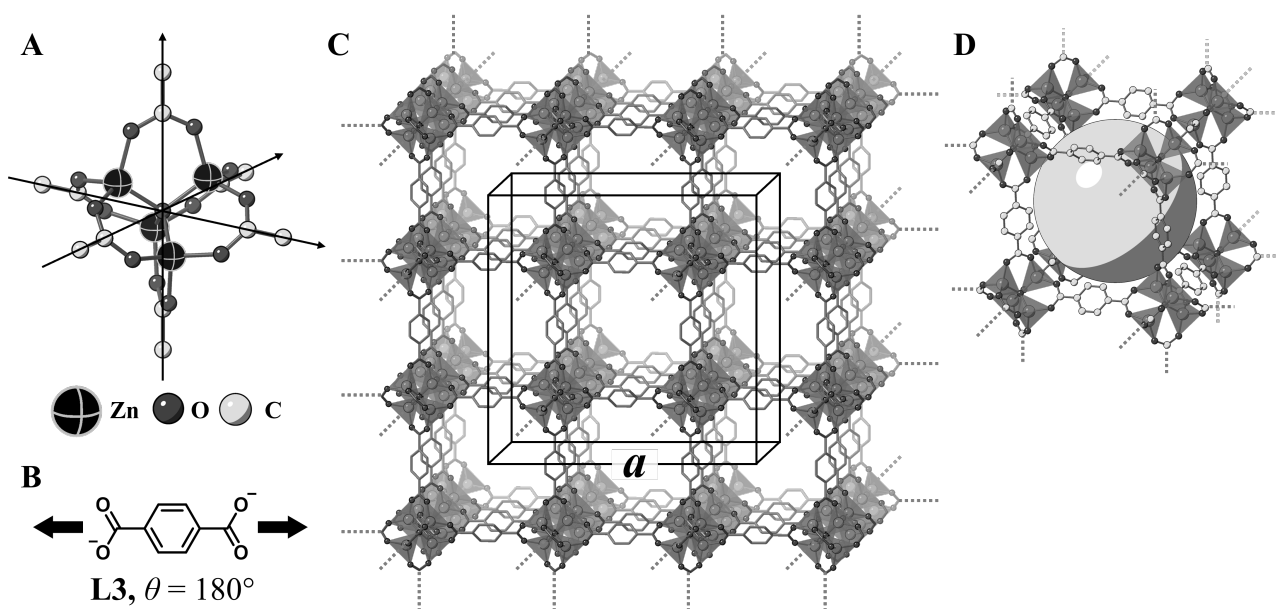


Fig. 3

**C.2** **X** tiene una celda unidad cúbica con una longitud de lado  $a$  (Fig. 3C) y una densidad de  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Calcula**  $a$  en [cm]. 5pt

**C.3** **X** contiene un número considerable de poros, y 1 g de **X** puede acomodar  $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$  de  $\text{CO}_2$  gas en los poros a 1 bar y  $25^\circ\text{C}$ . **Calcula** el número de moléculas de  $\text{CO}_2$  promedio por poro. 5pt



URY-4 C-6 A-1

**A6-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## La Química del Estado Sólido de los metales de transición

### Parte A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$

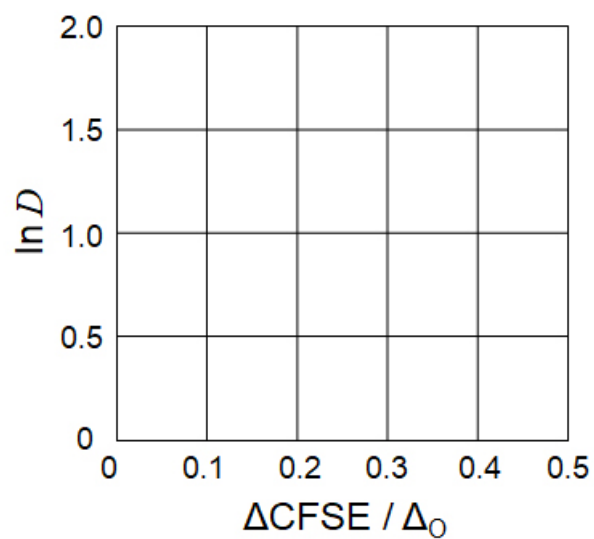


URY-4 C-6 A-2

# A6-2

URYSpanish (Uruguay)

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



URY-4 C-6 A-3

**A6-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (6 pt)

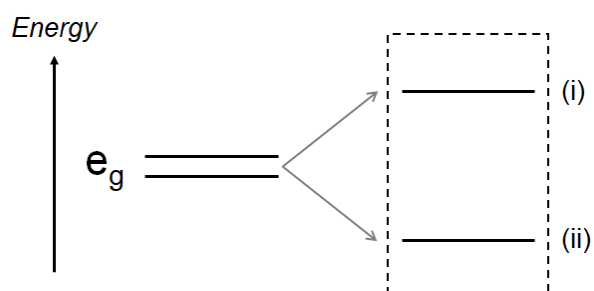
A: \_\_\_\_\_, B: \_\_\_\_\_

**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm

**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %





URY-4 C-6 A-5

**A6-5**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



URY-4 C-6 A-6

**A6-6**  
URYSpanish (Uruguay)

**C.3** (5 pt)

---

URY-4 C-7 C-1

**URY-4 C-7 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 7**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Jugando con la Aromaticidad no-bencenoide

13 % del total					
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	Total
Puntos	5	2	19	10	<b>36</b>
Puntaje					

Prof. Nozoe (1902 - 1996) abrió el campo de investigación de compuestos aromáticos no-bencenoides que actualmente son ubicuos en química orgánica.



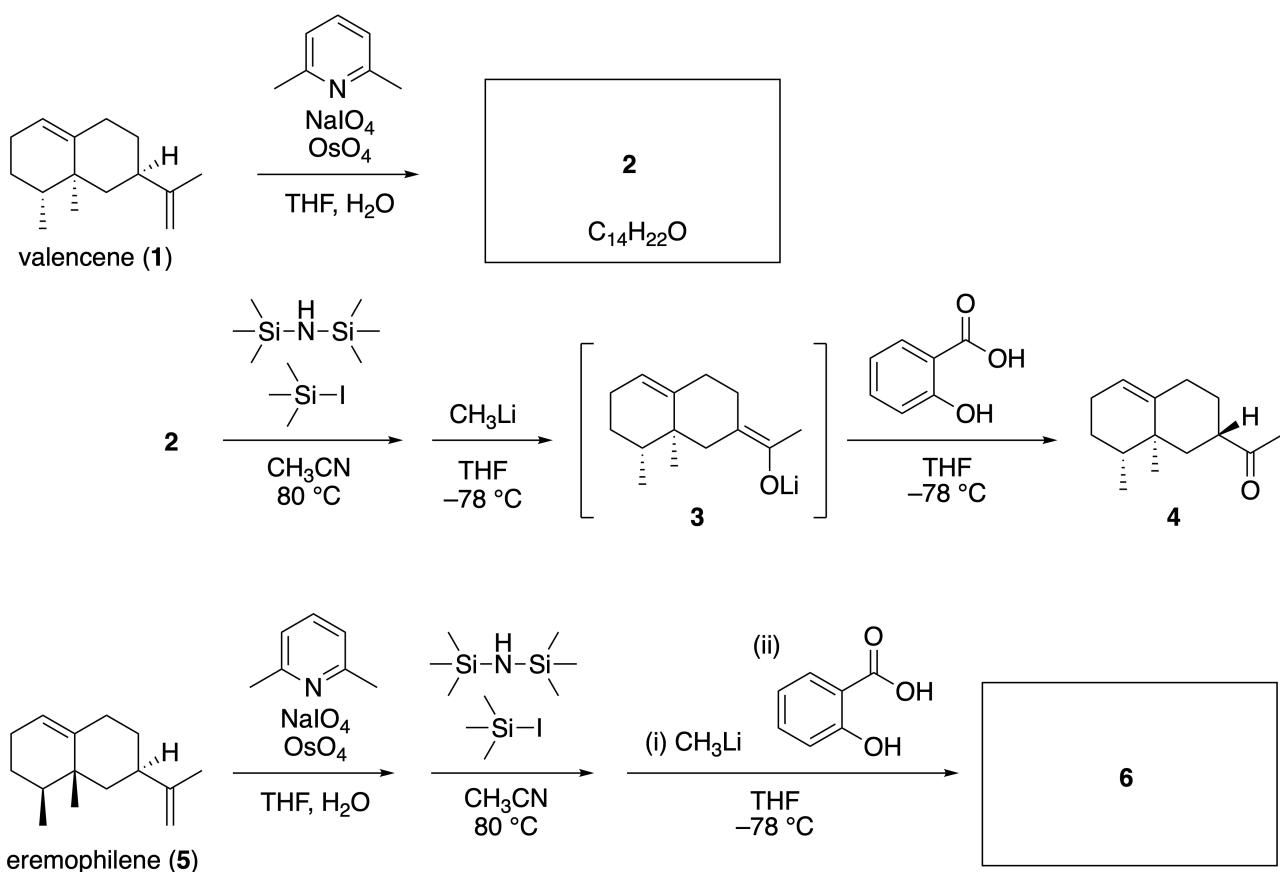
Foto cortesía: Tohoku Univ.

### Parte A

La lineariifolianona es un producto natural con una estructura única, que fue aislado de *Inula linariifolia*. A partir de valenceno (**1**), un paso de reacción produce **2**, antes que la conversión en tres pasos a través de **3** rinda la cetona **4**. El eremofileno (**5**) es convertido en **6** mediante los mismos cuatro pasos de reacción.

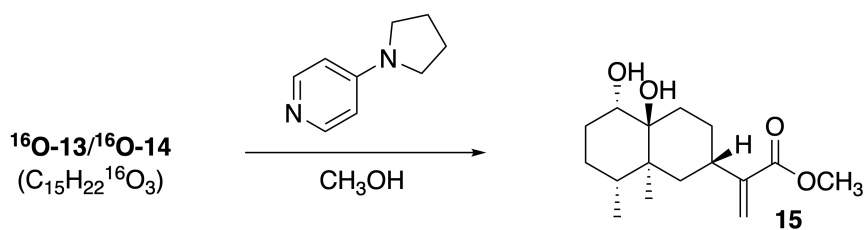
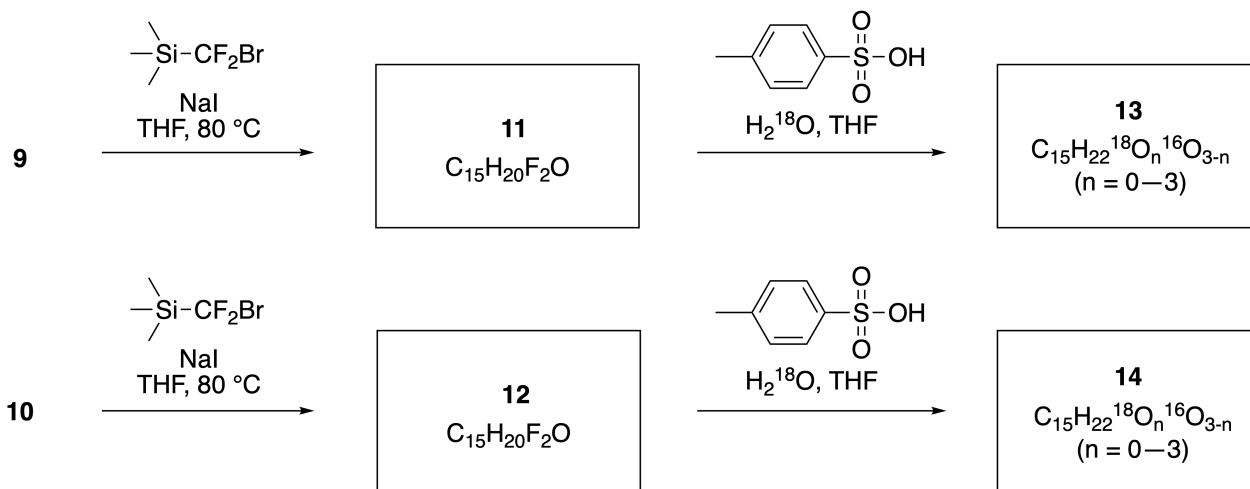
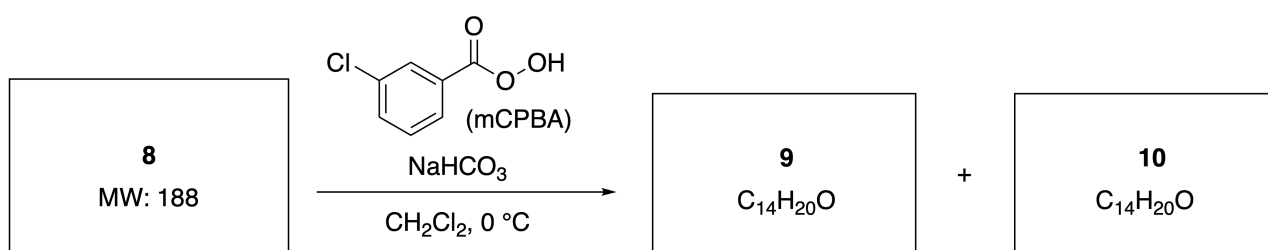
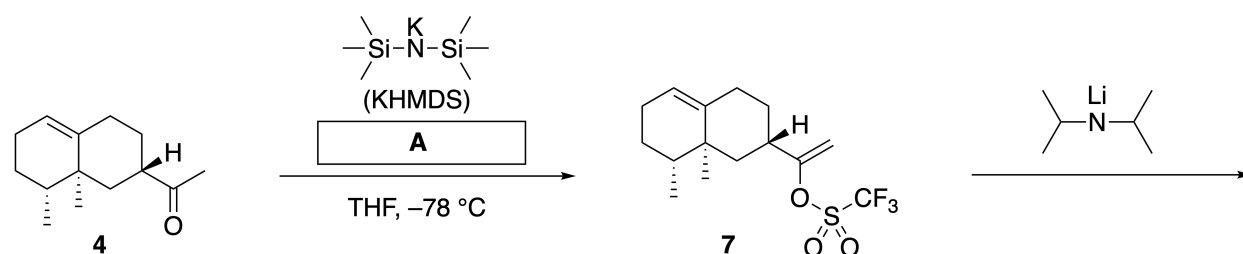


*Inula linariifolia*



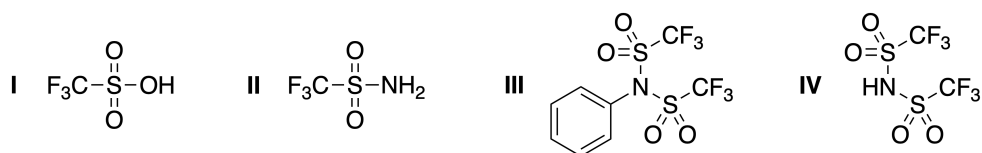
**A.1** **Dibuja** las estructuras de **2** y **6** e identifica claramente la estereoquímica donde sea necesario. 5pt

Luego, la cetona **4** es convertida en el éster **15**. El compuesto **8** (peso molecular: 188) retiene todos los estereocentros de **7**. Los compuestos **9** y **10** tienen cinco estereocentros y ningún doble enlace carbono-carbono. Asume que se utiliza  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  en lugar de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  para la síntesis de las lineariifoiionas **13** y **14** marcadas con  $^{18}\text{O}$  a partir de **11** y **12**, respectivamente. Los compuestos **13** y **14** son isotopómeros marcados con  $^{18}\text{O}$ . Ignorando el marcado isotópico, tanto **13** como **14** dan el mismo producto **15** con idéntica estereoquímica.

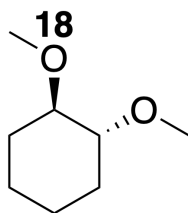


**A.2** Elige la estructura adecuada para **A**.

2pt

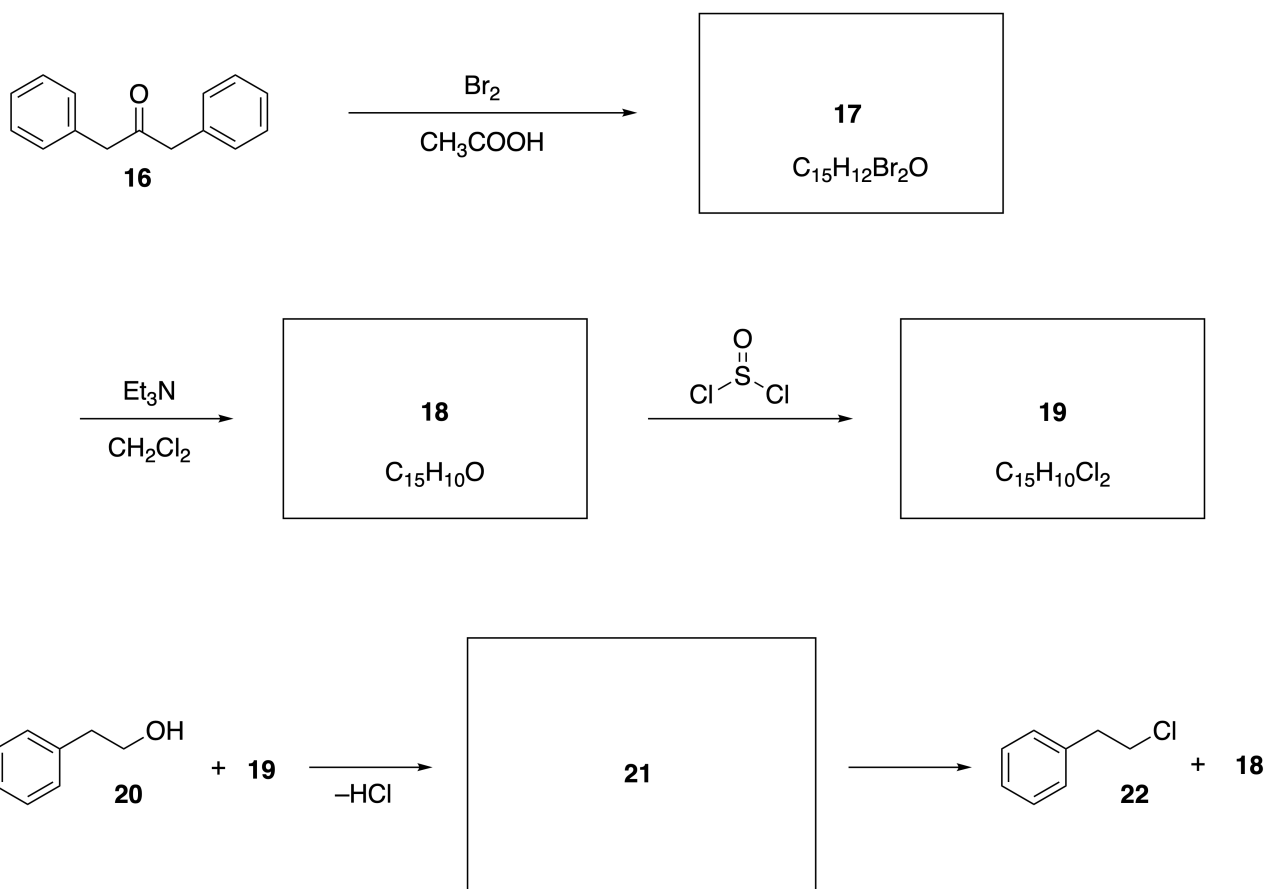


**A.3** Dibuja las estructuras de **8-14** e identifica claramente la estereoquímica donde sea necesario. Indica también los átomos de  $^{18}\text{O}$  introducidos en **13** y **14** como se muestra en el siguiente ejemplo.



Parte B

El compuesto **19** se sintetiza como se muestra debajo. En relación a la aromaticidad no-bencenoide, **19** puede ser utilizado como un activador para alcoholes y **20** fue convertido en **22** a través del par iónico intermediario **21**. Aunque la formación de **21** fue observada por RMN, **21** se descompone gradualmente para dar **18** y **22**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm) **20**:  $\delta$  7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

**21**:  $\delta$  8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

**B.1** **Dibuja** las estructuras de **17–19** y **21**. La identificación de la estereoquímica no es necesaria. 10pt





URY-4 C-7 A-1

**A7-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Jugando con la Aromaticidad no-bencenoide

### Parte A

**A.1** (5 pt)

**2** (2 pt)

**6** (3 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (19 pt)

**8** (3 pt)



**9** (2 pt)

**10** (2 pt)



**11** (2 pt)

**12** (2 pt)



**13** (4 pt)

**14** (4 pt)



URY-4 C-7 A-3

**A7-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

URY-4 C-8 C-1

**URY-4 C-8 C**  
Agustín Corbo Borche

**IChO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

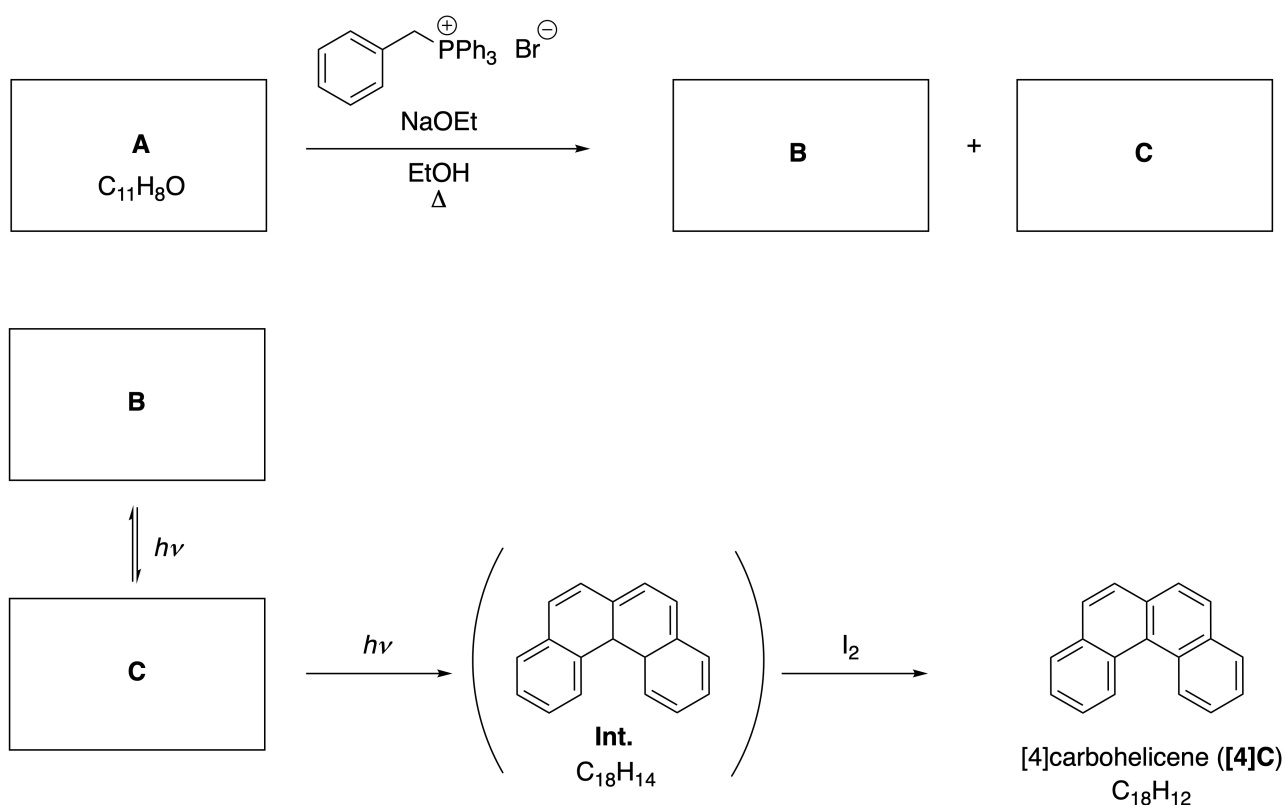
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

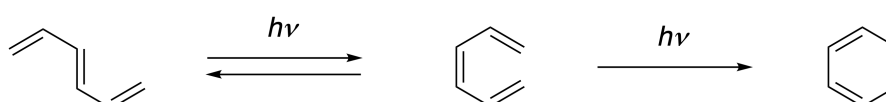
11 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Puntos	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Puntaje						

### Parte A

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos con conexiones *orto* sucesivas, son llamados [n]carbohelicenos (donde n representa el número de anillos de seis miembros) (ver debajo). El [4]Carboheliceno (**[4]C**) es preparado eficientemente por una ruta que utiliza una fotoreacción como se muestra debajo, a través del intermediario (**Int.**) que es rápidamente oxidado por el iodo.



La fotorreacción transcurre de una manera similar al siguiente ejemplo.

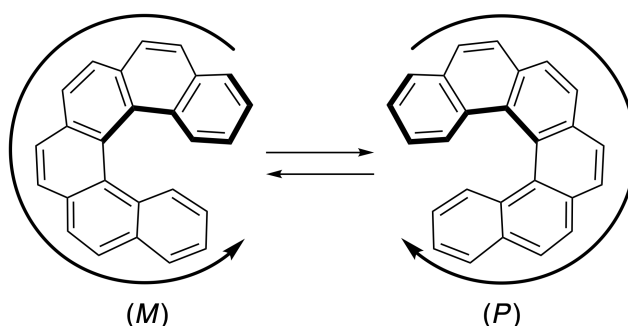


**Nota:** Para toda la pregunta 8, por favor dibuja enlaces dobles y simples alternados en tus respuestas como se muestra en los ejemplos de carboheliceno. No uses círculos para representar sistemas  $\pi$  conjugados.

**A.1** Dibuja las estructuras **A-C**. Los estereoisómeros deben distinguirse. 9pt

**A.2** Intentos para sintetizar el [5]carboheliceno a partir de la misma sal de fosonio y el material de partida adecuado, resultaron en la formación de cantidades traza de [5]carboheliceno, y dando lugar a la formación del producto **D** cuyo peso molecular fue 2 Da menor que el de [5]carboheliceno. Los desplazamientos químicos del  $^1\text{H}$  RMN de **D** se listan debajo. **Dibuja** la estructura de **D**.  
**[D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

Los [n]carbohelicenos [5]- y más grandes, tienen quiralidad helicoidal, y la interconversión entre enantiómeros de estos helicenos es significativamente lenta a temperatura ambiente. La quiralidad de [n]carbohelicenos se define como (*M*) o (*P*) como se muestra debajo.



Los enantiómeros de los [n]Carbohelicenos con n mayor a 4 pueden ser separados por una columna cromatográfica quiral, la cual fue desarrollada por el Prof. Yoshio Okamoto.

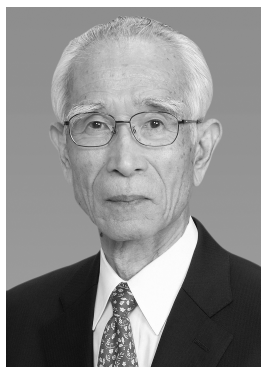
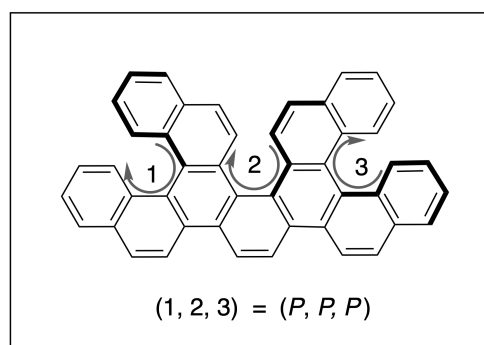
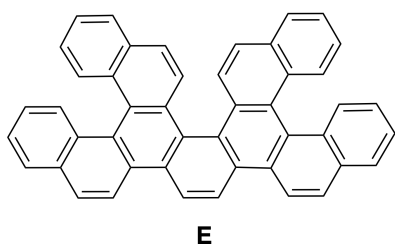
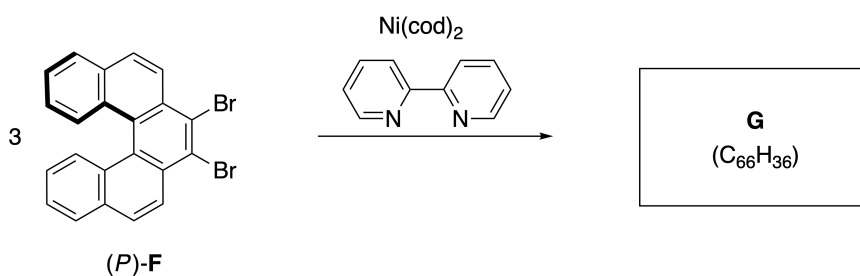
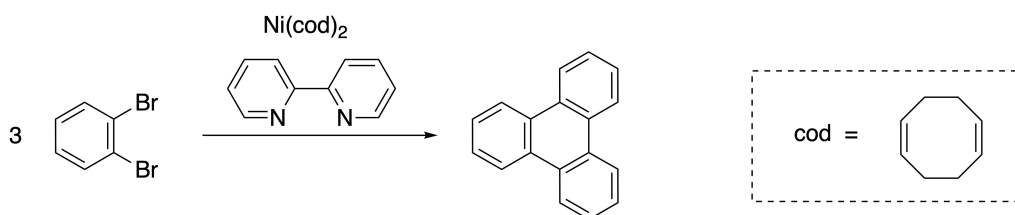


Foto cortesía: The Japan Prize Foundation

Los helicenos múltiples son moléculas que contienen dos o más estructuras tipo heliceno. Si la quiralidad helicoidal es considerada, varios estereoisómeros existen en un heliceno múltiple. Por ejemplo, el compuesto **E** contiene tres zonas tipo [5]carboheliceno en una molécula. Uno de los estereoisómeros se describe como  $(P, P, P)$  tal como se muestra debajo.



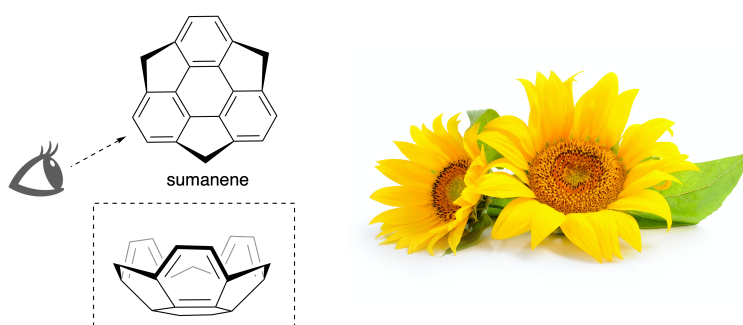
- A.3** La trimerización mediada por níquel de 1,2-dibromobenceno genera trifeni- 7pt  
leno. Cuando la misma reacción se aplica a un enantiómero de **F**,  $(P)$ -**F**, se obtiene el heliceno múltiple **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Dado que la interconversión entre estereoisómeros no ocurre durante la reacción, **identifica todos** los posibles estereoisómeros de **G** formados en este proceso, sin repetirlos. Como referencia, un isómero debe ser dibujado completamente con la quiralidad definida de igual manera que en el ejemplo de arriba, utilizando números; los demás estereoisómeros deben listarse utilizando los números y el código *M* y *P* correspondientes con la numeración. Por ejemplo, los demás estereoisómeros de **E** deberían ser listados como  $(1, 2, 3) = (P, M, P)$ ,  $(P, M, M)$ ,  $(P, P, M)$ ,  $(M, M, M)$ ,  $(M, M, P)$ ,  $(M, P, P)$ , and  $(M, P, M)$ .



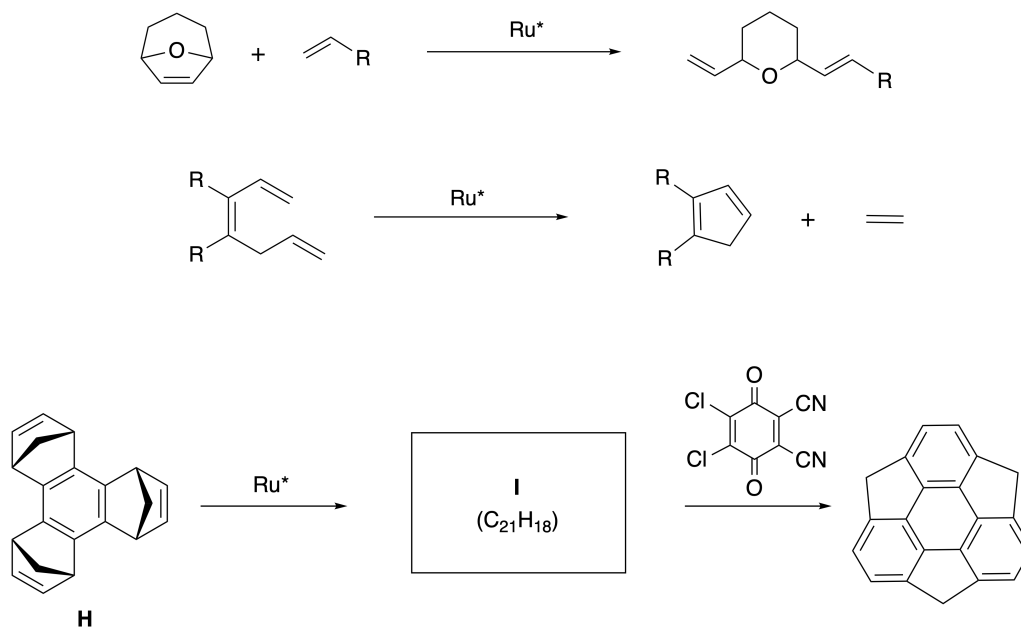
Parte B

El sumaneno es un hidrocarburo con forma de bowl reportado por primera vez en Japón en 2003. El nombre "sumaneno" deriva de la palabra "suman" que en Sánscrito-Indio significa girasol.

La síntesis de sumaneno se logró mediante una secuencia de reacción que consiste en la apertura de un anillo y una metátesis de cierre de anillo.

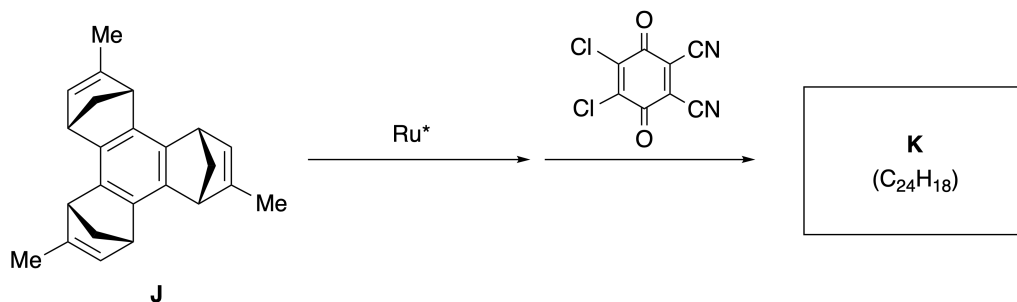


Ejemplos de reacciones de metátesis catalizadas por un catalizador de rutenio ( $\text{Ru}^*$ ) se muestran debajo.





**B.1** Dibuja la estructura del intermediario **I** (su estereoquímica no es requerida) 3pt



**B.2** Partiendo del precursor **J** ópticamente activo, la misma secuencia de reacción da el derivado de sumaneno **K** ópticamente activo. Los estereocentros en **J** no sufren inversión durante la reacción de metátesis. Dibuja la estructura de **K** con la estereoquímica adecuada. 4pt



URY-4 C-8 A-1

**A8-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Moléculas Orgánicas Dinámicas y su Quiralidad

### Parte A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



URY-4 C-8 A-2

**A8-2**  
URYSpanish (Uruguay)

**A.3** (7 pt)



URY-4 C-8 A-3

**A8-3**  
URYSpanish (Uruguay)

**Parte B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

URY-4 C-9 C-1

**URY-4 C-9 C**  
Agustín Corbo Borche

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

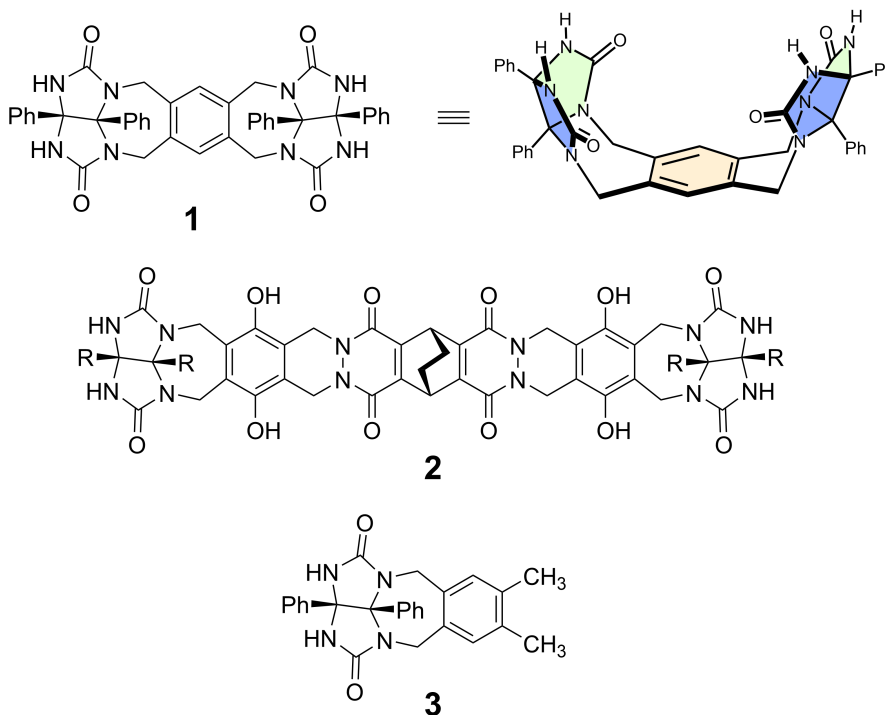
## Me gusta y no me gusta la Cápsula

10 % del total						
Pregunta	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Puntos	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Puntaje						

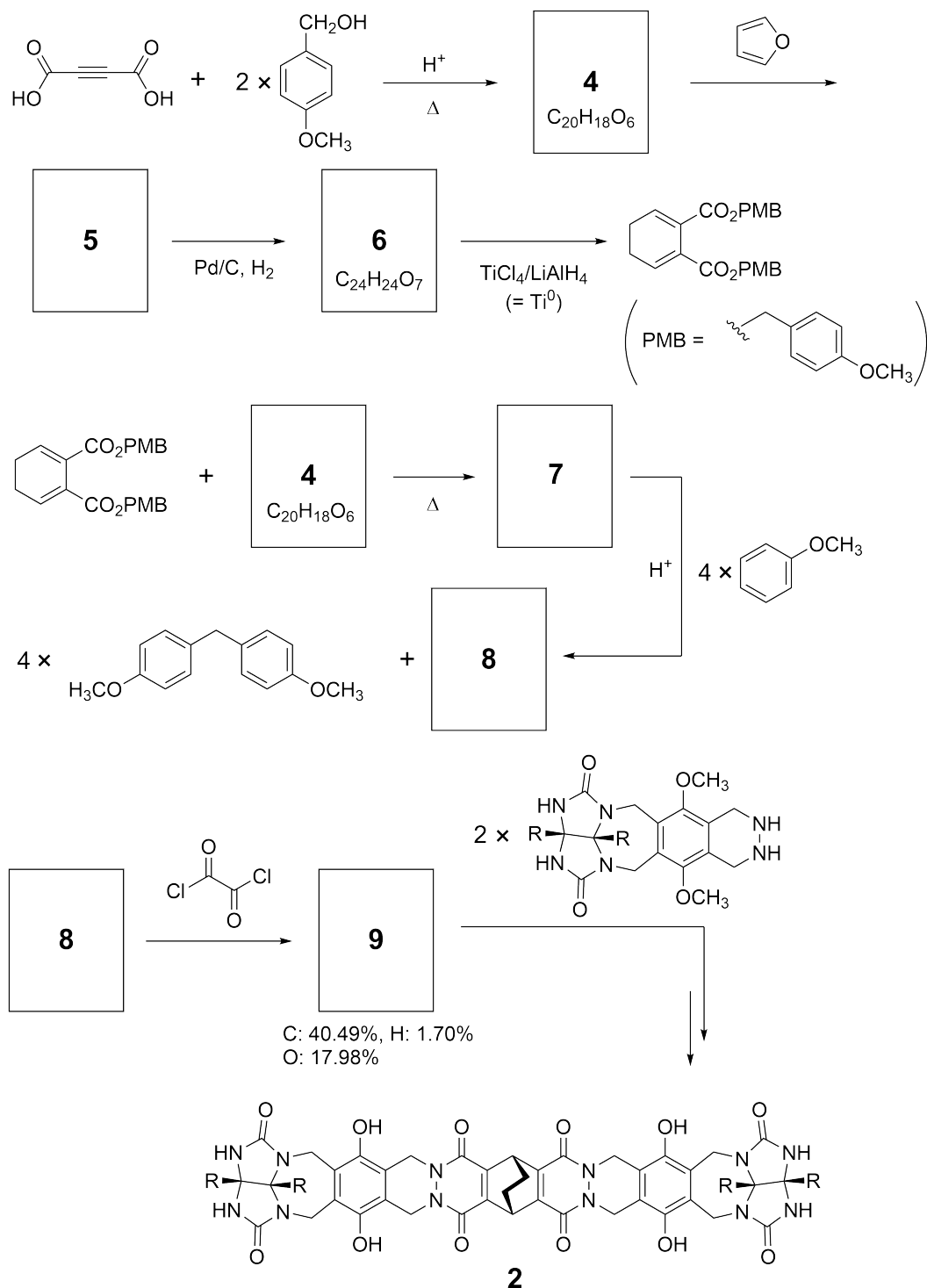
Los niños buenos no hacen esto, pero si desarmas una pelota de tenis, puedes obtener dos piezas con forma de U.



Basados en esta idea, los compuestos **1** y **2** fueron sintetizados como moléculas con forma de U de diferentes tamaños. El compuesto **3** fue preparado como una comparación de **1** y el comportamiento de encapsulación de estos compuestos fue investigado.



La ruta sintética para obtener **2** se muestra debajo. La composición elemental del compuesto **9** es: C; 40.49%, H; 1.70%, y O; 17.98% en masa.





URY-4 C-9 Q-3

# Q9-3

URYSpanish (Uruguay)

**A.1** **Dibuja** las estructuras de **4–9**; la estereoquímica puede ser despreciada. Utiliza "PMB" como sustituyente en lugar de dibujar toda la estructura del grupo *p*-metoxibencilo mostrado en el esquema de abajo. 13pt

En el espectro de masa de **1**, el pico del ion corresponde a su dímero ( $1_2$ ) fue claramente observado, mientras que no se observó un pico para el ion  $3_2$  en el espectro de **3**. En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN de una solución de  $1_2$ , todos los protones de los NH derivados de **1** se observaron como químicamente equivalentes, y su desplazamiento químico fue significativamente diferente al de los protones de los NH del compuesto **3**. Estos datos indican que se forman enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de **1** y los átomos **X** de otra molécula de **1** para formar una cápsula dimérica.

**A.2** **Marca con un círculo** todos los átomos **X** adecuados en **1**. 2pt

**A.3** **Menciona** el número de enlaces de hidrógeno en la cápsula dimérica ( $1_2$ ). 2pt



La cápsula dimérica de **1** ( $1_2$ ) tiene un espacio interno donde una pequeña y adecuada molécula Z puede ser encapsulada. Este fenómeno es expresado por la siguiente ecuación:

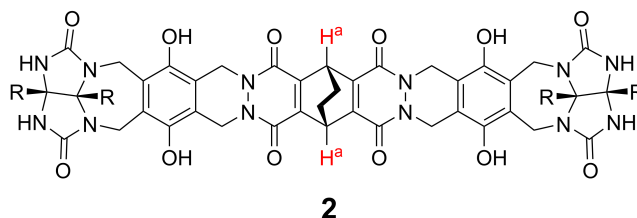


La constante de equilibrio de la encapsulación de Z en  $1_2$  está dada de la siguiente manera:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

La encapsulación de una molécula en una cápsula puede ser monitoreada por espectroscopía de RMN. Por ejemplo,  $1_2$  en  $C_6D_6$  dió diferentes señales en el espectro de  $^1H$  RMN antes y después del agregado de  $CH_4$ .

El compuesto **2** también forma una cápsula dimérica rígida y más grande ( $2_2$ ). El espectro de  $^1H$  RMN de  $2_2$  fue medido en  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$ , y en una mezcla de solventes  $C_6D_6/C_6D_5F$ , manteniendo todas las demás condiciones constantes. Los desplazamientos químicos para el protón  $H^a$  de **2** en los mencionados solventes se resumen debajo, y ninguna otra señal además de las listadas se observó para  $H^a$  en **2**. Asume que el interior de la cápsula se encuentra siempre lleno con la mayor cantidad de moléculas de solvente posible y que cada señal corresponde a una de las especies de la cápsula rellena.



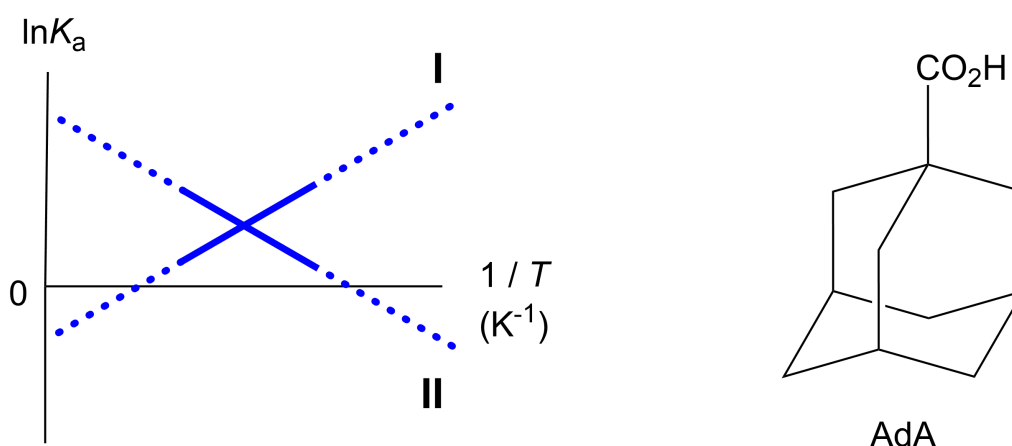
solvente	$\delta$ (ppm) de $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4** **Determina** el número de moléculas de  $C_6D_6$  y  $C_6D_5F$  encapsuladas en  $2_2$  que dan cada una de las señales de  $H^a$ . 3pt

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN en  $\text{C}_6\text{D}_6$  revelaron que  $\mathbf{2}_2$  puede incorporar una molécula de ácido adamantano-1-carboxílico (AdA), y las constantes de asociación ( $K_a$ ) que están expresadas debajo, fueron determinadas a varias temperaturas.  $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  representa especies conteniendo una o más moléculas de solvente.

$$K_a = \frac{[\text{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

De manera similar, los valores de  $K_a$  para  $\text{CH}_4$  y  $\mathbf{1}_2$  dados por la eq (2) a varias temperaturas en  $\text{C}_6\text{D}_6$  fueron también determinados mediante  $^1\text{H}$  RMN. Los gráficos de las dos constantes de asociación (como  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) se muestran debajo.



Ninguna molécula de  $\text{C}_6\text{D}_6$  está encapsulada en  $\mathbf{1}_2$ . En la línea **II**, el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) es ( 1 ) y el cambio de entalpía ( $\Delta H$ ) es ( 2 ), indicando que la fuerza que controla la encapsulación en la línea **II** es ( 3 ). Entonces, la línea **I** corresponde a ( 4 ), y la línea **II** corresponde a ( 5 ).

**A.5** Elige las opciones correctas para (1)-(5) del párrafo entre A y B.

3pt

	A	B
(1)	positivo	negativo
(2)	positivo	negativo
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ y $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ y AdA



URY-4 C-9 A-1

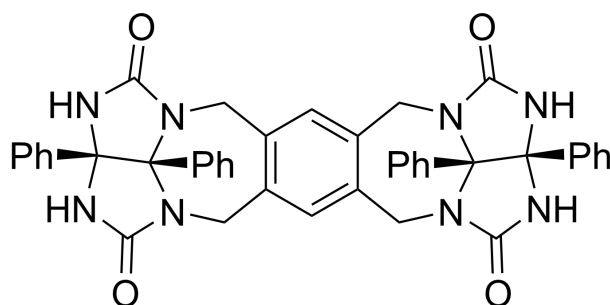
**A9-1**  
URYSpanish (Uruguay)

## Me gusta y no me gusta la Cápsula

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 puntos)	<b>5</b> (3 puntos)
<b>6</b> (2 puntos)	<b>7</b> (2 puntos)
<b>8</b> (2 puntos)	<b>9</b> (2 puntos)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) de H <sup>a</sup>	número de C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	número de C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_