



18ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2-BIS
ENUNCIADO

Datos:

1 atm \equiv 1,01325 bar \equiv 101325 Pa \equiv 760 Torr; 1 Pa \equiv 1 N m⁻² \equiv 1 J m⁻³

$R = 0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \equiv 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 0 °C \equiv 273,15 K

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

1 año = 365 d; 1 d = 24 h; 1 h = 60 min; 1 min = 60 s.

1 pm = 10⁻¹² m

Problema 1. (20 Puntos)

En cada uno de los ítems siguientes, marcar con una cruz la respuesta que se considere correcta. No se requiere justificación.

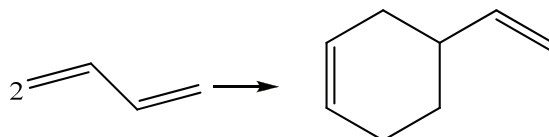
- 1.1. Durante la reacción: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, el cambio de geometría que tiene lugar es:
 triangular a tetraédrica; piramidal a cuadrada plana; piramidal a tetraédrica.
- 1.2. De los átomos de los elementos químicos siguientes, el de menor primera energía de ionización es: Ca O N C
- 1.3. Considerar a las especies siguientes como moléculas en estado gaseoso: H₂, Li₂ y Rb₂. ¿Cuál sería la energía de enlace para disociar a las moléculas de Rb₂?:
 25 kJ/mol 10,8 kJ/mol 103,24 kJ/mol
- 1.4. De las sustancias siguientes, la de mayor temperatura de fusión es:
 NaF KF CsF BaO NaCl
- 1.5. De las parejas de especies siguientes, señalar aquella que posea
1.5.1. mayor carácter oxidante: MnO₂ Mn₂O₇
1.5.2. mayor carácter reductor: CrO CrO₃
- 1.6. La especie molecular en la que el átomo central tiene hibridación sp^3d^2 es:
 CH₄ PCl₅ TeCl₄ SF₆ IF₇
- 1.7. La sustancia molecular de menor temperatura de ebullición es:
 AsH₃(g) H₂S(g) HBr(g)
- 1.8. Las primeras tres energías de ionización del elemento X valen: 590; 945 y 4912 kJ/mol. La fórmula del ión más probable y estable de X es:
 X¹⁺ X²⁺ X³⁺ X¹⁻
- 1.9. ¿Cuál de los iones isoelectrónicos siguientes tiene radio mayor?
 Cl⁻ K⁺ Ca²⁺
- 1.10. El hidrácido más débil en solución acuosa es: HF HCl HBr HI.
- 1.11. Sabiendo que las distancias de enlace (expresadas en pm) siguientes: O–O: 148; Mg–O: 215; H–S: 133; S–S: 204, la distancia de enlace aproximada (expresada en pm) Mg–H es:
 182 202 172.

PUEDE CONSERVAR ESTE ENUNCIADO

PÁGINA 1 / 4

Problema 2. (20 Puntos)

El 1,3-butadieno dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinilciclohexeno:



Se piensa que la reacción ocurre como consecuencia de un choque reactivo entre dos moléculas de 1,3-butadieno.

- 2.1.** Sabiendo que las entalpías estándar de combustión a 350 °C del 1,3-butadieno y del 4-vinilciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente, calcular la entalpía estándar de dimerización del 1,3-butadieno a dicha temperatura.

Se estudió la cinética de esta reacción, hallándose que las constantes de velocidad experimentales a 326 °C y a 388 °C valen $0,0156 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $0,120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

- 2.2.** Escribir la ley de velocidad experimental para la reacción de dimerización.
- 2.3.** Calcular el factor preexponencial de Arrhenius (A) y la energía de activación de la reacción (E_a), suponiéndolos constantes en el intervalo de temperaturas considerado. Recordar que la expresión empírica hallada por Arrhenius es la siguiente: $k = A \exp(-E_a/RT)$.
- 2.4.** Calcular la energía de activación de la reacción inversa, es decir, la descomposición del 4-vinilciclohexeno en 1,3-butadieno, en el intervalo de temperaturas considerado.

Problema 3. (30 Puntos)

El talio combinado puede exhibir dos estados de oxidación: talio(I) y talio(III). Por otra parte, los iones yoduro pueden combinarse en solución acuosa con yodo para formar iones triyoduro, I_3^- .

Los potenciales de reducción estándar para algunas reacciones de relevancia son:

- | | |
|---|--------------------------------|
| (1) $Tl^+(aq) + e^- \rightarrow Tl(s)$ | $E^\circ_1 = -0,336 \text{ V}$ |
| (2) $Tl^{3+}(aq) + 3 e^- \rightarrow Tl(s)$ | $E^\circ_2 = +0,728 \text{ V}$ |
| (3) $I_2(s) + 2 e^- \rightleftharpoons 2 I^-(aq)$ | $E^\circ_3 = +0,540 \text{ V}$ |

La constante de equilibrio para la reacción (4): $I_2(s) + I^-(aq) \rightleftharpoons I_3^-(aq)$ vale $K_4 = 0,459$ a 25 °C, temperatura que se considerará constante de aquí en más.

- 3.1.** Calcular el potencial de reducción estándar para las hemirreacciones siguientes:

- 3.1.1.** $Tl^{3+}(aq) + 2 e^- \rightarrow Tl^+(aq)$, E°_5
- 3.1.2.** $I_3^-(aq) + 2 e^- \rightarrow 3 I^-(aq)$, E°_6

- 3.2. Escribir fórmulas empíricas para todos los compuestos teóricos neutros que contengan un ion talio en cualesquiera de sus dos estados de oxidación y el número adecuado de aniones yoduro y/o triyoduro. *Ejemplo: TlI₃.*

La fórmula empírica dada como ejemplo en el ítem 3.2. en realidad podría pertenecer a dos compuestos isómeros distintos: Tl³⁺(I⁻)₃ o Tl⁺(I₃⁻). *Aquí se usaron paréntesis al solo efecto de mostrar claramente los estados de oxidación del talio y las identidades de los aniones yoduro y triyoduro.*

- 3.3. Basándose en los potenciales de reducción estándar, ¿cuál de los dos compuestos, Tl³⁺(I⁻)₃ o Tl⁺(I₃⁻), es el más estable en condiciones estándar?
- 3.4. Escribir una ecuación química balanceada que represente al equilibrio de isomerización en fase acuosa.

La formación de iones TlI₄⁻ puede desplazar al equilibrio anterior. Por ejemplo, la constante de equilibrio de formación de iones TlI₄⁻, Tl³⁺ + 4 I⁻ → TlI₄⁻ (reacción 7) vale K₇ = 5,01 × 10³⁵.

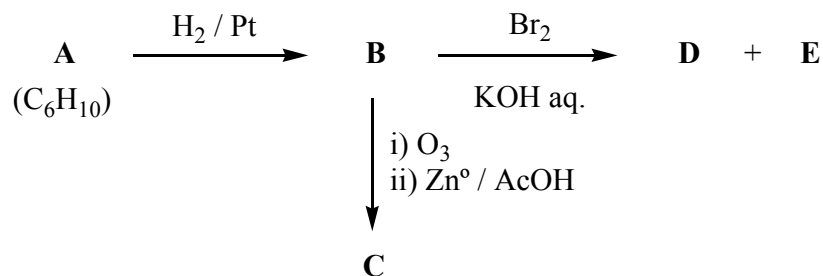
- 3.5. Escribir la reacción que ocurre cuando una solución del isómero más estable se trata con exceso de solución acuosa de KI. Calcular la constante de equilibrio para esta reacción.

La solución del isómero más estable se trató con un reactivo fuertemente básico, observándose la precipitación de una sustancia de color negro donde el talio tenía estado de oxidación +3. Luego de secar el precipitado, se determinó que éste contenía 89,5 % en masa de talio.

- 3.6. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Mostrar los cálculos que justifiquen la fórmula propuesta.
(b) Escribir una ecuación química razonable que represente a la reacción por la cual se obtiene dicho compuesto.

Problema 4. (30 Puntos)

En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la secuencia de reacciones que se indica en el esquema siguiente:



- 4.1. Dibujar las fórmulas estructurales de los compuestos A y B en los casilleros correspondientes.
- 4.2. ¿Qué reactivo podría emplearse para obtener el diastereómero de B? Escribir la fórmula del reactivo necesario y la fórmula estructural del diastereómero de B en los casilleros correspondientes.



18ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2-BIS
ENUNCIADO

- 4.3. Dibujar la fórmula estructural del compuesto **C** en el casillero correspondiente.
- 4.4. Dibujar las fórmulas estructurales de los compuestos **D** y **E** en proyección de Fischer en los casilleros correspondientes.
- 4.5. ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los compuestos **D** y **E**? Marcar con una cruz (**X**) la respuesta que se considere correcta en el casillero correspondiente.
- 4.6. Mostrar el mecanismo de reacción involucrado en la formación del compuesto **D** en el recuadro correspondiente.