



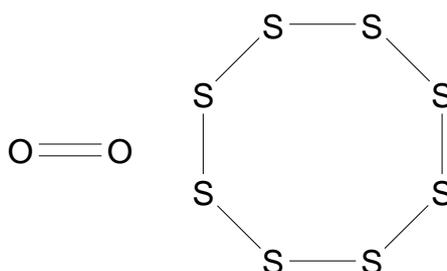
Nota: En la última hoja del examen encontrarás un set de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario.

Ejercicio 1 (25 Puntos, 84 Marcas)

Si bien el oxígeno y el azufre pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica (Grupo XVI), dichos elementos presentan diferencias notables en cuanto a sus características químicas, algunas de las cuales iremos explorando a lo largo del siguiente ejercicio.

Parte I: Estado de oxidación 0. Variedades Alotrópicas.

A temperatura ambiente, la variedad alotrópica principal en la que se encuentran los elementos en el estado de oxidación 0 difiere significativamente: el oxígeno se encuentra en forma de O_2 mientras que el azufre se presenta principalmente como moléculas de S_8 .

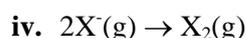
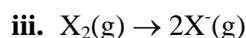
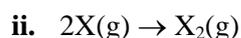
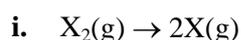


Con el objetivo de racionalizar energéticamente esta diferencia de comportamientos, analizaremos críticamente los valores de energías de enlace que se presentan en la siguiente tabla (están expresados en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). **Nota:** $E(\text{X-X})$ hace referencia a enlaces simples entre átomos de X mientras que $E(\text{X=X})$ hace referencia a enlaces dobles entre átomos de X.

	$E(\text{X-X}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E(\text{X=X}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Si X es Oxígeno	145	498
Si X es Azufre	226	427

Así, por ejemplo, la energía de los enlaces dobles $\text{S}=\text{S}$ es $427 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

(a) ¿A qué reacción química está asociada la energía de enlace? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:



X

6 Marcas



En busca de entender esta diferencia de comportamientos, supondremos que tanto el oxígeno como el azufre pueden existir en forma de los alótropos X_2 y X_8 .

- (b) Empleando los valores de energías de enlace presentados en la tabla anterior, determina el valor de ΔH para la reacción $4X_2(g) \rightarrow X_8(g)$ para $X = O, S$.

Caso del Oxígeno: $4O_2(g) \rightarrow O_8(g)$

$$\Delta H = 8(-E(O-O)) - 4(-E(O=O)) = 8x(-145 \text{ kJ.mol}^{-1}) - 4x(-498 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Por poder calcular el ΔH usando los coeficientes correctos 4 marcas, por usar los signos correctos otras 4 marcas, serían 8 marcas totales por cada átomo. 16 MARCAS EN TOTAL

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \text{_____} + 832 \text{_____ kJ.mol}^{-1}$$

Caso del Azufre: $4S_2(g) \rightarrow S_8(g)$

$$\Delta H = 8(-E(S-S)) - 4(-E(S=S)) = 8x(-226 \text{ kJ.mol}^{-1}) - 4x(-427 \text{ kJ.mol}^{-1})$$

Si resolvieron mal el ítem (a), y son consistentes aquí con lo que pusieron mal antes, todos los puntos.

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \text{_____} - 100 \text{_____ kJ.mol}^{-1}$$

- (c) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS para las reacciones $4X_2(g) \rightarrow X_8(g)$? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. $\Delta S < 0$

ii. $\Delta S > 0$

iii. $\Delta S \approx 0$

6Marcas

Si bien la espontaneidad del proceso $4X_2(g) \rightarrow X_8(g)$ (y consecuentemente la estabilidad de una especie u otra) está definida finalmente por ΔG_{rxn} , el cual depende tanto de ΔH_{rxn} como de ΔS_{rxn} , muchas veces la energía libre de ciertas reacciones químicas puede considerarse “dominada” en ciertas condiciones ó por ΔH_{rxn} ó por ΔS_{rxn} , entendiendo por esto que una de dichas variables es la determinante principal del signo final de ΔG_{rxn} .

- (d) ¿Crees que el proceso $4X_2(g) \rightarrow X_8(g)$ puede considerarse dominado por ΔH_{rxn} ó ΔS_{rxn} ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. En caso de que no hayas podido calcular el ítem (b), supone que para el caso del oxígeno $\Delta H_{\text{rxn}} = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y para el azufre $\Delta H_{\text{rxn}} = -50 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

i. El proceso puede considerarse dominado por ΔH_{rxn} a temperatura ambiente.

ii. El proceso puede considerarse dominado por ΔS_{rxn} a temperatura ambiente.

iii. El proceso no puede considerarse dominado ni por ΔH_{rxn} ni por ΔS_{rxn} a temperatura ambiente.

6Marcas

- (e) Suponiendo que ΔH_{rxn} y ΔS_{rxn} no varían con la temperatura, ¿cómo crees que sería posible modificar la misma para que el $S_8(g)$ se convierta en $S_2(g)$? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



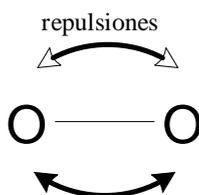
24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

- i. Habría que disminuir la temperatura para favorecer la conversión $S_8(g) \rightarrow 4S_2(g)$ ya que a menor temperatura es de esperar que domine el término entrópico.
- ii. Habría que aumentar la temperatura para favorecer la conversión $S_8(g) \rightarrow 4S_2(g)$ ya que a mayor temperatura es de esperar que domine el término entrópico.
- iii. Habría que disminuir la temperatura para favorecer la conversión $S_8(g) \rightarrow 4S_2(g)$ ya que a menor temperatura es de esperar que domine el término entálpico.
- iv. Habría que aumentar la temperatura para favorecer la conversión $S_8(g) \rightarrow 4S_2(g)$ ya que a mayor temperatura es de esperar que domine el término entálpico.

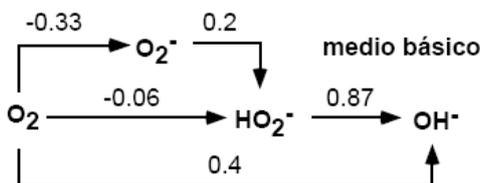
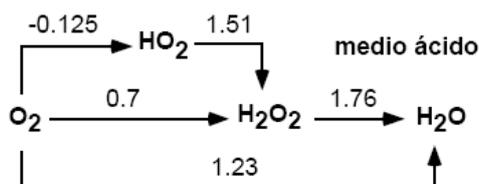
6Marcas

Parte 2: Estado de oxidación -1. Peróxidos vs Disulfuros.

Como se observó en la Tabla de Energías de Enlace presentada en la *Parte 1* de este ejercicio, el enlace simple O-O es uno de los enlaces simples más débiles que se conocen (tan sólo $145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La debilidad de los mismos puede entenderse teniendo en cuenta que, al ser los átomos de oxígeno tan pequeños y la distancia de enlace O-O tan corta, los pares electrónicos libres de los diferentes átomos presentan fuertes repulsiones interelectrónicas dando lugar a un debilitamiento del enlace.



Éste es el motivo principal por el cual las especies químicas derivadas del ión peróxido (O_2^{2-}) son tan reactivas: poseen un enlace O-O simple que se rompe con gran facilidad. Ejemplificaremos dicha reactividad empleando el siguiente diagrama de Látimer:



- (f) Determina el valor de ΔG° y K_{eq} para el proceso de dismutación del peróxido de hidrógeno $H_2O_2(ac) \rightleftharpoons H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$ en condiciones estándar.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



Sumando ambas reacciones:



La reacción pedida es la reacción 3 dividida por 2, por lo que



Finalmente,

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_4}{RT}\right) = 8,25 \times 10^{17}$$

10 marcas plantear las hemireacciones y la reacción final correctamente, y otras 10 marcas realizar el tratamiento termodinámico correcto. Si plantea las ecuaciones bien y sólo comete error de cuentas, sólo restar 5 marcas.

Si se olvida de dividir por dos al final, restar sólo 5 marcas. Si lo plantea en otro medio (y encuentra la dismutación del hidróperóxido (HO_2), darle la mitad del puntaje.

20 MARCAS EN TOTAL

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{2cm}} -102,26 \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_{eq} = \underline{\hspace{2cm}} 8,25 \times 10^{17} \underline{\hspace{2cm}}$$

A diferencia de los peróxidos, los análogos del azufre (disulfuros, S_2^{2-}) son muy estables debido a que al ser los átomos de azufre más voluminosos que los de oxígeno, los electrones libres de los mismos no presentan repulsiones interelectrónicas apreciables y consecuentemente los enlaces simples S-S resultan ser fuertes.

La fortaleza de dichos enlaces es la fuerza impulsora de una característica recurrente en la química del azufre: la tendencia a concatenar y a formar sistemas con enlaces S-S. Algunos ejemplos (¡entre muchísimos!) son los polisulfuros (S_n^{2-}), el tiosulfato ($[S_2O_3]^{2-}$), el ditionito ($[S_2O_2]^{2-}$) y el tetrationato ($[S_4O_6]^{2-}$).

- (g) Describe el enlace en la molécula de trisulfuro S_3^{2-} en el marco de la Teoría de Enlace de Valencia, completando la siguiente tabla. En caso de que consideres que un átomo no hibridiza, escribe como respuesta la palabra "NO".



24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

Notación de conectividad*: S₁-S₂-S₃

(*OJO: Esta notación NO es una estructura de Lewis, sólo muestra cómo están conectados los átomos de azufre en la molécula y los diferencia e identifica)

Geometría Molecular (en torno a S₂, predicha por TREPEV): _____ **angular** _____

Hibridización del átomo de azufre S₁: _____ **NO** _____

Hibridización del átomo de azufre S₂: _____ **sp³** _____

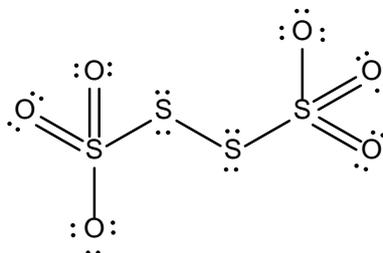
Hibridización del átomo de azufre S₃: _____ **NO** _____

Tipo de enlace (σ o π) entre S₁ y S₂: _____ **σ** _____

Orbitales involucrados en el enlace entre S₁ y S₂: OA(S₁) = **p** ; OA(S₂) = **sp³**

**2Marcas cada
correcta, 14 marcas
totales.**

- (h) La estructura de Lewis que más contribuye a la descripción del enlace químico en la molécula de tetrionato, [S₄O₆]²⁻, coloca una carga formal igual a cero sobre cada uno de los 4 azufres. Propone una estructura de Lewis para la especie [S₄O₆]²⁻ que sea consistente con esta descripción.



10 MARCAS TOTALES. Si realiza otra estructura consistente con el enunciado y químicamente razonable, también se le dan las marcas.

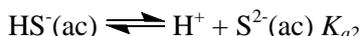
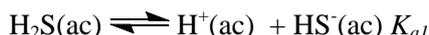


24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

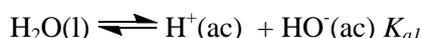
Ejercicio 2 (30 Puntos, 84 Marcas)

A pesar de las diferencias de comportamiento químico mostradas anteriormente, la química del azufre y del oxígeno también posee puntos vinculantes. Por ejemplo, en el estado de oxidación -2, ambos elementos poseen como hidruros más estables las moléculas H₂O y H₂S.

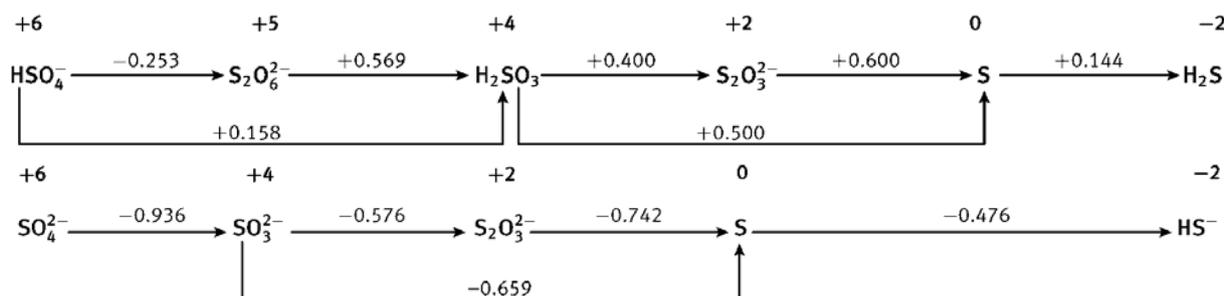
Estas moléculas se comportan como ácidos de Brönsted en el sentido de que liberan protones en medio acuoso, siendo el ácido sulfhídrico un ácido diprótico como muestran las siguientes ecuaciones:



El agua, a diferencia del H₂S, puede considerarse como un ácido monoprótico, según:



(a) Determina, empleando los siguientes diagramas de Látimer, el valor de $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})$. **Dato:** $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$



Deben combinar la información de los diagramas en ambos medios, vinculando las especies ácido base buscadas a través de algún proceso redox. Lo más lógico y simple es usar los potenciales de las cuplas S/H₂S y S/HS⁻



(5 Marcas)

Sumando 1 y 2 se llega a



(10 Marcas sumar autoprotólisis del agua)

Finalmente



$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \exp(-\Delta G_5/RT) = 1,1 \times 10^{-7}$$

5 Marcas terminar de calcular Ka. 20 MARCAS TOTALES

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \underline{\hspace{2cm}} 1,1 \times 10^{-7} \underline{\hspace{2cm}}$$



24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

(b) ¿Cómo es la acidez del H₂S comparada con la del agua? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. El H₂S es más ácido que el agua.

X

ii. El H₂S es menos ácido que el agua.

iii. El H₂S posee acidez similar a la del agua.

5Marcas

A diferencia de los óxidos metálicos, los sulfuros son (salvo contadas excepciones) extremadamente insolubles en solución acuosa. El sulfuro de plata (Ag₂S), por ejemplo, posee un $K_{ps} = 7,1 \times 10^{-50}$.

(c) Determina la solubilidad molar del sulfuro de plata, Ag₂S. Para resolver este ejercicio considera despreciable la potencial hidrólisis del ión S²⁻(ac).

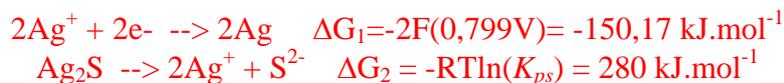
$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}] = (2s)^2(s) = 4s^3$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = 2,6 \times 10^{-17}$$

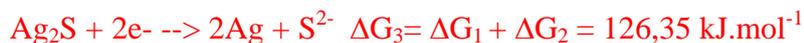
8 Marcas

$$\text{Solubilidad (Ag}_2\text{S)} = \underline{\quad 2,6 \times 10^{-17} \quad} \text{ mol.dm}^{-3}$$

(d) Sabiendo que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799\text{V}$, calcula el valor de $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag})$.



Sumando las reacciones



$$\text{Finalmente, } E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) = -\Delta G_3/2F = -0,65 \text{ V}$$

10 Marcas

$$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) = \underline{\quad -0,65 \quad} \text{ V}$$



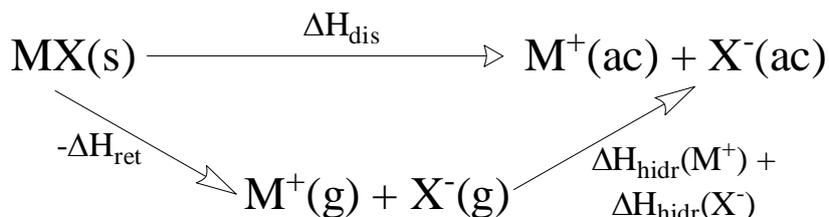
24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

El proceso de disolución de una sal puede racionalizarse desde un punto de vista energético fragmentando el proceso en 2 etapas fundamentales, que se detallan a continuación para una sal genérica MX formada por el catión M^+ y el anión X^- .

- Etapa 1: La red cristalina que forma el sólido y que mantiene unidos los cationes y los aniones en el sólido se rompe separando a los iones, llevando los mismos a fase gaseosa, según $MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$.
- Etapa 2: Los iones presentes en la fase gaseosa una vez que se rompió la red cristalina, son posteriormente solvatados, según $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow M^+(ac) + X^-(ac)$.

La Etapa 1 está asociada a la llamada Entalpía Reticular del sólido, que es la energía asociada al proceso de formar un sólido iónico a partir de sus iones en estado gaseoso. Esto es, $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow MX(s)$ ($\Delta H_{rxn} = \Delta H_{ret}$). La Etapa 2, mediante la cual los iones gaseosos se hidratan, tienen una variación energética llamada Entalpía de Hidratación, ΔH_{hidr} .

El proceso químico global, luego de producirse estas dos etapas consecutivas, es efectivamente el proceso de disolución buscado: $MX(s) \rightarrow M^+(ac) + X^-(ac)$ ($\Delta H_{rxn} = \Delta H_{dis}$)



Finalmente, aplicando la Ley de Hess, puede afirmarse que $\Delta H_{dis} = -\Delta H_{ret} + \Delta H_{hidr}(M^+) + \Delta H_{hidr}(X^-)$.

- (e) ¿Cómo esperas que sean los signos de ΔH_{ret} y ΔH_{hidr} ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- | | |
|---|---|
| i. $\Delta H_{ret} < 0$ y $\Delta H_{hidr} < 0$ | X |
| ii. $\Delta H_{ret} > 0$ y $\Delta H_{hidr} < 0$ | |
| iii. $\Delta H_{ret} > 0$ y $\Delta H_{hidr} > 0$ | |
| iv. $\Delta H_{ret} < 0$ y $\Delta H_{hidr} > 0$ | |

8Marcas

Una forma muy utilizada para estimar la Entalpía Reticular es el conocido modelo de *Born-Landé*. Dicho modelo, supone interacción puramente electrostática entre los iones de la red, y considera a los mismos esferas rígidas de carga fija.

La ecuación asociada a este modelo es la siguiente:

$$\Delta H_{ret} = -\frac{N_A A z^+ |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 (r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

Aquí, N es el número de Avogadro, A es la llamada Constante de Madelung ($A = 1,7476$), z^+ y z^- son las cargas del catión y del anión respectivamente (por ejemplo para PbCl_2 , $z^+ = 2$ y $z^- = -1$), e es la carga del electrón ($e = 1,609 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$), n es el llamado exponente de Born ($n = 7$ para los sólidos que estudiaremos en este ejercicio), y r_0 puede ser aproximado como la suma de los radios del anión y del catión en la red ($r_0 = r^+ + r^-$). **IMPORTANTE:** Si al realizar los cálculos empleando esta ecuación reemplazas los radios de los iones con unidades en *metros*, la energía reticular que obtienes poseerá la unidad $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por otro lado, $|z^-|$ significa “el módulo del valor de la carga del anión”. Esto debe entenderse, por ejemplo para PbCl_2 , $|z^-| = |-1| = 1$

- (f) Calcula, empleando la ecuación de *Born-Landé*, la Entalpía Reticular del sulfuro de plata, Ag_2S . **Datos:** $r(\text{Ag}^+) = 1,26 \text{ \AA}$; $r(\text{S}^{2-}) = 1,84 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $\pi = 3,14$.

$$\Delta H_{ret} = - \frac{(6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (1,7476) \times (1,609 \times 10^{-19} \text{ C})^2 \times 2 \times 1 \left(1 - \frac{1}{7}\right)}{4 \times 3,14 \times (8,8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}) (1,84 + 1,26) \times 10^{-10} \text{ m}} =$$

6 Marcas

$$\Delta H_{ret}(\text{Ag}_2\text{S}) = \underline{\hspace{2cm} -1354,37 \hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La Entalpía de Hidratación, por su parte, depende de la relación carga/radio del ión que se hidrata. Esto significa que los iones con mayor densidad de carga ($\rho = z/r$) se hidratan de manera más eficiente. Para los sistemas que estudiaremos en este ejercicio, la energía de hidratación puede calcularse (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) empleando la expresión $\Delta H_{hidr} = -300 - 150|\rho|$ (usando r en \AA y recordando que “ $|\rho|$ ” hace referencia al módulo o valor absoluto de la densidad de carga)

- (g) Determina $\Delta H_{hidr}(\text{Ag}^+)$ y $\Delta H_{hidr}(\text{S}^{2-})$.

$$\Delta H_{hidr}(\text{Ag}^+) = -300 - 150 \times (1/1,26) = -419,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{hidr}(\text{S}^{2-}) = -300 - 150 \times (2/1,84) = -463,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5 Marcas

$$\Delta H_{hidr}(\text{Ag}^+) = \underline{\hspace{2cm} -419,04 \hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{hidr}(\text{S}^{2-}) = \underline{\hspace{2cm} -463,04 \hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



- (h) Determina finalmente la variación entálpica asociada al proceso de disolución del sulfuro de plata, $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Ag}_2\text{S})$. **Nota:** Si no pudiste calcular los items anteriores, supone que $\Delta H_{\text{ret}}(\text{Ag}_2\text{S}) = -2000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Ag}^+) = -300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{S}^{2-}) = -600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta H_{\text{dis}} = -\Delta H_{\text{ret}} + 2\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Ag}^+) + \Delta H_{\text{hidr}}(\text{S}^{2-}) = 1354,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 2x(-419,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-463,04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H_{\text{dis}} = 53,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

10 Marcas Totales. Si se olvida del coeficiente 2 en la hidratación de la plata, pierde 5 marcas. Si se equivoca en signos, pierde 5 marcas.

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{Ag}_2\text{S}) = \underline{\hspace{2cm}53,25\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (i) A diferencia del Ag_2S , el NaCl es una sal que presenta una alta solubilidad en agua. Se realizaron cálculos análogos para el NaCl y se encontró que $\Delta H_{\text{ret}}(\text{NaCl}) = -755,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Na}^+) = -454,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Cl}^-) = -382,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula $\Delta H_{\text{dis}}(\text{NaCl})$.

$$\Delta H_{\text{dis}} = -\Delta H_{\text{ret}} + \Delta H_{\text{hidr}}(\text{Na}^+) + \Delta H_{\text{hidr}}(\text{Cl}^-) = 755,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (-454,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (-382,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\Delta H_{\text{dis}} = -82,37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

6 Marcas Totales.

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{NaCl}) = \underline{\hspace{2cm}-82,37\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



(j) Suponiendo que la energía libre del proceso de disolución está dominada por el ΔH del proceso, ¿a qué crees que se debe la gran diferencia de solubilidad entre Ag_2S y NaCl ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **Nota:** Si no pudiste calcular los items anteriores, supón que $\Delta H_{\text{dis}}(\text{NaCl}) = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Ag}_2\text{S}) = +50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

i. La diferencia de solubilidad de ambas sales, se debe a que en el caso del NaCl las energías de hidratación no compensan el costo energético de romper la red cristalina con lo cual $\Delta H_{\text{dis}} < 0$. En el Ag_2S la hidratación de los iones sí compensa energéticamente las interacciones dentro de la red por lo que $\Delta H_{\text{dis}} > 0$.

ii. La diferencia de solubilidad de ambas sales, se debe a que en el caso del NaCl las energías de hidratación compensan el costo energético de romper la red cristalina con lo cual $\Delta H_{\text{dis}} < 0$. Sin embargo, en el Ag_2S la hidratación de los iones no logra compensar energéticamente las interacciones dentro de la red por lo que $\Delta H_{\text{dis}} > 0$.

iii. La diferencia de solubilidad de ambas sales, se debe a que en el caso del NaCl las energías de hidratación compensan el costo energético de romper la red cristalina con lo cual $\Delta H_{\text{dis}} > 0$. Sin embargo, en el Ag_2S la hidratación de los iones no logra compensar energéticamente las interacciones dentro de la red por lo que $\Delta H_{\text{dis}} < 0$.

iv. La diferencia de solubilidad de ambas sales, se debe a que en el caso del NaCl las energías de hidratación no compensan el costo energético de romper la red cristalina con lo cual $\Delta H_{\text{dis}} > 0$. En el Ag_2S la hidratación de los iones sí compensa energéticamente las interacciones dentro de la red por lo que $\Delta H_{\text{dis}} < 0$.

6Marcas



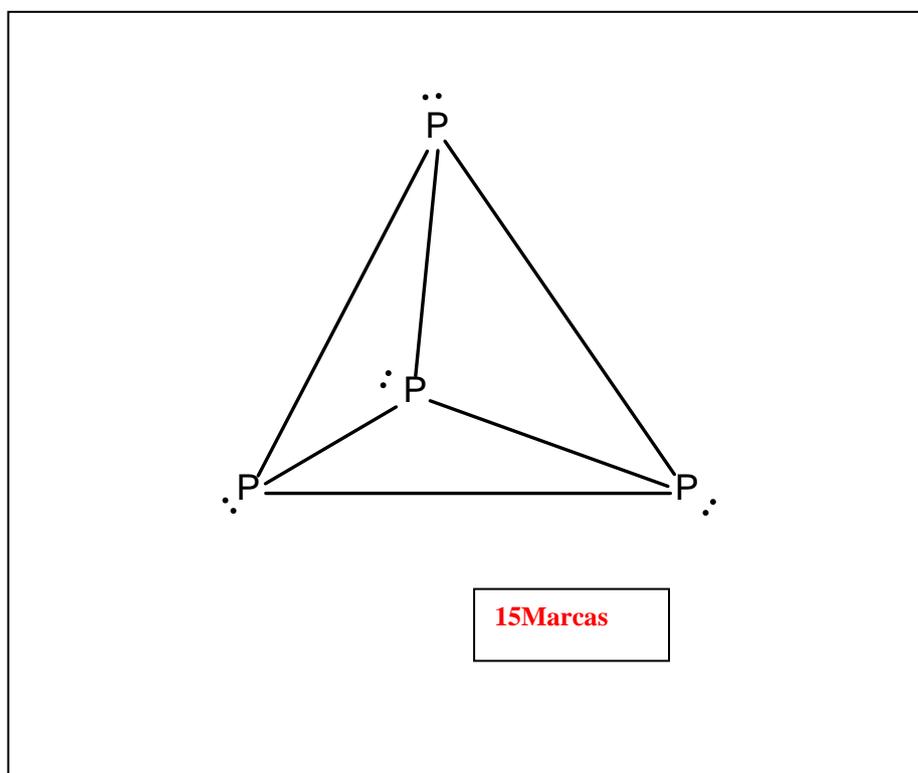
Ejercicio 3 (20 Puntos, 76 Marcas Totales)

El fósforo es un elemento extremadamente reactivo, lo que genera que no se encuentre habitualmente en la naturaleza en su forma elemental. El mismo es un componente esencial para los organismos vivos, siendo el componente estructural principal de los huesos en los cuales se encuentra como fosfatos de calcio y en las membranas celulares en forma de fosfolípidos.

A pesar de su alta reactividad en estado de oxidación 0, es posible aislarlo. Una de las variedades alotrópicas del fósforo conocida como “fósforo blanco”, consiste en sistemas moleculares discretos de fórmula molecular “P₄”. Este sólido es muy reactivo y se quema al aire formando pentóxido de fósforo, óxido de fórmula molecular “P₄O₁₀”.

Aclaración: El nombre pentóxido de fósforo es el nombre con que históricamente se ha conocido a este óxido, y hace referencia a la fórmula mínima del mismo, P₂O₅. Su fórmula molecular, igualmente, es efectivamente P₄O₁₀, y ésta es la molécula sobre la cual trabajaremos.

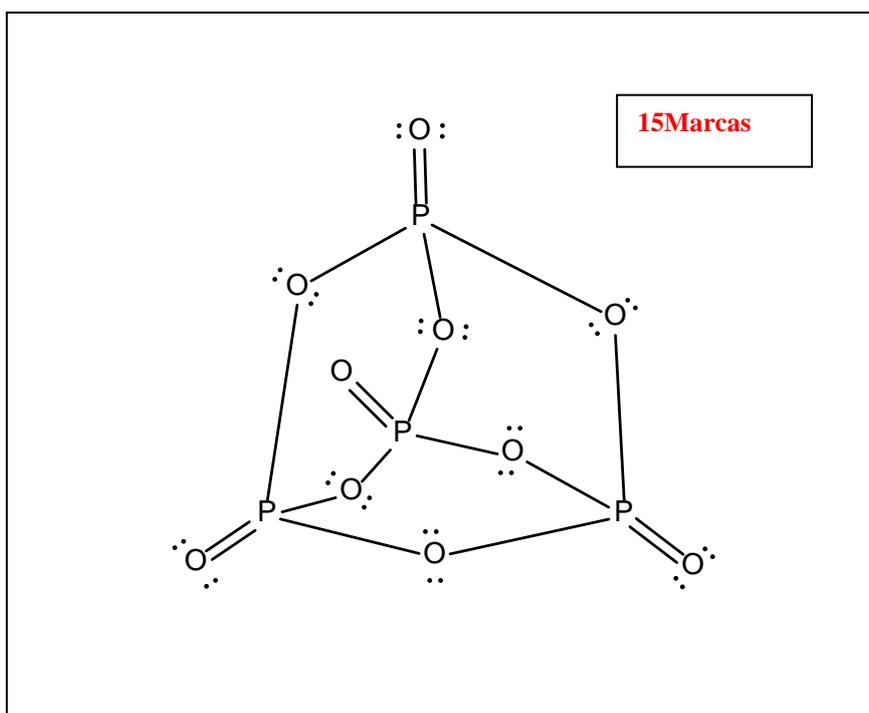
- (a) Propone una estructura de Lewis razonable para la molécula de P₄. Ten en cuenta que todos los enlaces existentes en la molécula son simples, todos los fósforos cumplen el octeto, todos los átomos de fósforo poseen la misma geometría molecular y de hecho son idénticos química y geoméricamente.





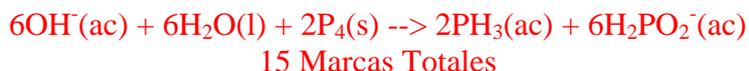
24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

- (b) Propone una estructura de Lewis razonable para el pentóxido de fósforo, P_4O_{10} . Ten en cuenta que en la misma, todos los fósforos son idénticos tanto química como geoméricamente, y la estructura presenta dos tipos de oxígenos: 6 de los 10 átomos de oxígenos son idénticos y están enlazados a dos átomos de fósforo, y los 4 átomos de oxígeno restantes son idénticos entre sí y están enlazados sólo a un átomo de fósforo.



El fósforo blanco (P_4) dismuta en solución acuosa básica generando fosfina (PH_3) e hipofosfito ($H_2PO_2^-$).

- (c) Describe, empleando ecuaciones químicas balanceadas, la reacción de dismutación del fósforo blanco en medio básico, indicando los estados de agregación de todas las especies involucradas en el proceso químico descrito.



Los ácidos fosfórico (H_3PO_4) y fosforoso (H_3PO_3), se pueden generar mediante la hidrólisis de los óxidos P_4O_{10} y P_4O_6 respectivamente.

- (d) Describe mediante reacciones químicas balanceadas la formación de ácido fosforoso a partir del óxido correspondiente, indicando los estados de agregación de todas las especies involucradas. Propone también una estructura de Lewis razonable para el ácido fosforoso, teniendo en cuenta que *es un ácido diprótico*.

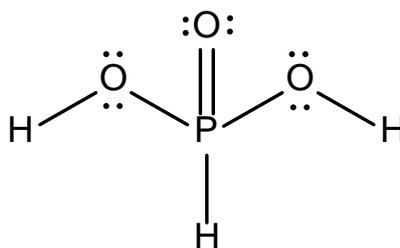


Ecuación de Formación de H_3PO_3 :



7 Marcas Totales

Estructura de Lewis de H_3PO_3 :



15 Marcas. Si termina dibujando la especie $\text{P}(\text{OH})_3$, sólo 6 Marcas. Cualquier error en la Lewis (olvidarse electrones, dejar cargas formales inconsistentes, etc, cero marcas)

El fósforo blanco también reacciona con bihalógenos para generar halogenuros de fósforo de fórmula general PX_3 y PX_5 , los cuales suelen ser reactivos en presencia de aire y agua. Por ejemplo, la oxidación de PCl_3 forma tricloruro de fosforilo, POCl_3 .

(e) Predice, empleando TREPEV, la geometría molecular de las especies PCl_3 , PCl_5 y POCl_3 .

Geometría Molecular PCl_3 : piramidal

Geometría Molecular PCl_5 : bipirámide trigonal

Geometría Molecular POCl_3 : tetraédrica

3 marcas cada una, 9 marcas totales.



Ejercicio 4 (25 Puntos, 80 Marcas)

Una “reacción reloj”, es una reacción química en la que un cambio de color súbito marca el final de la transformación de los reactivos en productos. El tiempo que transcurre hasta el final de la reacción depende de las especies químicas implicadas en la misma.

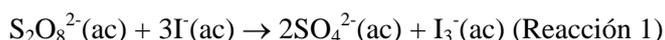
Un derivado de este tipo de reacciones está dado por la “reacción reloj del yodo”, que consiste en una demostración clásica de cinética química en acción. En esta reacción, se mezclan dos soluciones incoloras y, luego de un corto período de tiempo, el sistema de reacción incoloro cambia drásticamente a azul oscuro.

Esta reacción puede producirse en el laboratorio empleando los siguientes reactivos:

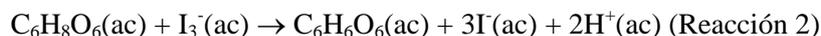
- Solución de yoduro de potasio, KI
- Solución de peroxodisulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
- Solución de ácido ascórbico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.
- Solución de almidón.

Las reacciones que ocurren al mezclar las cantidades adecuadas de los reactivos anteriores pueden pensarse compuestas por tres subreacciones principales:

Parte I: Inicialmente, los iones I^- reaccionan con el ión peroxodisulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) para formar triyoduro:



Parte II: Tras la formación de I_3^- mediante la Reacción 1, el mismo es consumido INMEDIATAMENTE (esta reacción es muy rápida) por el ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) presente en la solución original, regenerando nuevamente los iones I^- originales, como muestra la siguiente reacción:



Parte III: Por último, en algún momento se consume completamente el ácido ascórbico presente en el sistema, con lo cual el I_3^- formado ya no se reduce más automáticamente a I^- y, a partir de ese momento, reacciona con el almidón presente en el experimento, generando un complejo de color azul intenso y la aparición súbita de color en la solución.





24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

Nota: Es muy importante tener en cuenta que si bien la aparición de color está relacionado con el consumo de todo el ácido ascórbico (Paso II), esa reacción (como ya se comentó anteriormente) es INSTANTÁNEA por lo que el proceso químico que se monitorea es el asociado al Paso I, es decir la formación de I_3^- .

El tiempo t que se mide entre el momento en que se mezclan los reactivos y el momento en que aparece súbitamente el color azul intenso, depende de la velocidad de formación del I_3^- . De ese modo, $1/t$ puede emplearse como una medida de la velocidad de reacción.

Se mezclaron (a 25°C) 25,0 mL de $(NH_4)_2S_2O_8$ de diferentes concentraciones, 25,0 mL de KI de diferentes concentraciones, 5,0 mL de ácido ascórbico 0,020 M y 5,0 mL de solución de almidón, y se midieron los tiempos “ t ” transcurridos desde el momento en que se mezclan los reactivos hasta que aparece el color azul intenso. La información de los diferentes experimentos realizados se presenta en la siguiente tabla:

Experimento	$[(NH_4)_2S_2O_8]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$[KI]_0 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	t / s
1	0,200	0,200	20,5
2	0,100	0,200	41,0
3	0,200	0,100	41,0

- (a) Suponiendo que la ley de velocidad que gobierna la Reacción 1 puede describirse como $v = k[S_2O_8^{2-}]^n [I^-]^m$, determina n y m .

Usando experimento 1 y 2

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{(1/20,5s)}{(1/41s)} = \frac{k(0,2)^n (0,2)^m}{k(0,1)^n (0,2)^m} \Rightarrow n = 1$$

Usando experimento 1 y 3

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{(1/20,5s)}{(1/41s)} = \frac{k(0,2)^n (0,2)^m}{k(0,2)^n (0,1)^m} \Rightarrow m = 1$$

10 marcas cada orden, 20 Marcas Totales

$n =$ 1

$m =$ 1



(b) ¿Cuántos moles de ácido ascórbico se consumieron durante el tiempo t en el Experimento 1?

El tiempo t está definido como el tiempo en el cual se consume todo el ascórbico puesto en el sistema, por lo que se habrá consumido la cantidad de ascórbico total:

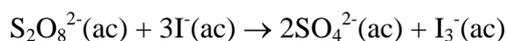
$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 5 \times 10^{-3} \text{ dm}^{-3} \times 0,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^{-4} \text{ moles}$$

10 Marcas

$$n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = \underline{\hspace{2cm}} 1,0 \times 10^{-4} \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$$

(c) ¿Cuántos moles de I^- se consumieron durante el tiempo t en el Experimento 1? Si no pudiste calcular el ítem (b), supone que se consumieron en el tiempo t $0,5 \times 10^{-4}$ moles de ácido ascórbico.

Sabiendo la cantidad de moles de ascórbico consumidos y conociendo la estequiometría de las reacciones, se puede calcular sin problemas la cantidad de moles de I^- consumidos.



$$n(\text{I}_3^-) = n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(\text{I}^-) = 3n(\text{I}_3^-) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

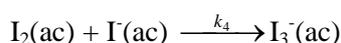
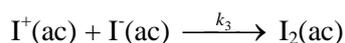
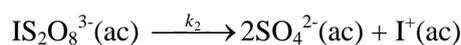
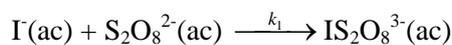
10 Marcas

$$n(\text{I}^-) = \underline{\hspace{2cm}} 3,0 \times 10^{-4} \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}$$



24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

El mecanismo propuesto para la Reacción 1 es el siguiente:



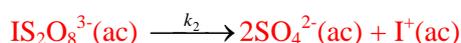
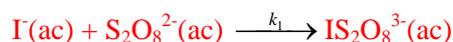
Planteando la hipótesis de estado estacionario para los intermediarios $\text{I}_2(\text{ac})$ y $\text{I}^+(\text{ac})$, se llega a las siguientes expresiones

$$\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = k_3[\text{I}^+][\text{I}^-] - k_4[\text{I}_2][\text{I}^-] = 0$$

$$\frac{\Delta[\text{I}^+]}{\Delta t} = k_2[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] - k_3[\text{I}^+][\text{I}^-] = 0$$

(d) Deriva una expresión análoga planteando la hipótesis de estado estacionario para el intermediario $\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$.

$\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}$ se forma y consume sólo mediante los pasos 1 y 2 del mecanismo:



Finalmente,
$$\frac{\Delta[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}]}{\Delta t} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-] - k_2[\text{IS}_2\text{O}_8^{3-}] = 0$$

15 Marcas. Esbozar el planteo de EE pero confundirse de forma menor, 7 marcas.

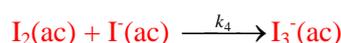


24^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

(e) Determina la ley de velocidad asociada al mecanismo propuesto. Supone que la hipótesis de estado estacionario es válida para todos los intermediarios de reacción. En caso de que no hayas podido resolver el ítem (d), supone

$$\text{que } \frac{\Delta[IS_2O_8^{3-}]}{\Delta t} = k_1[S_2O_8^{2-}][I^-] - k_2[IS_2O_8^{3-}] = 0$$

Escribo la velocidad a partir de la formación de producto (I_3^-) (podría hacerlo de otra forma, esta es sólo 1 de las formas posibles)



$$v = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = k_4[I_2][I^-]$$

La concentración de I_2 la puedo conocer mediante el planteo de EE para esta especie: $\frac{k_3[I^+]}{k_4} = [I_2]$

Ahora la concentración de I_2 depende de I^+ , por lo que despejo I^+ del EE de esa especie: $\frac{k_2[IS_2O_8^{3-}]}{k_3[I^-]} = [I^+]$

Por último la concentración de I^+ depende de la especie $IS_2O_8^{3-}$, que también despejo:

$$\frac{k_1[S_2O_8^{2-}][I^-]}{k_2} = [IS_2O_8^{3-}]$$

Finalmente tengo $v = \frac{\Delta[I_3^-]}{\Delta t} = k_4[I_2][I^-] = k_3[I^+][I^-] = k_2[IS_2O_8^{3-}][I^-] = k_1[S_2O_8^{2-}][I^-]$

25 Marcas. 10 Marcas por definir la velocidad como aparición de producto o desaparición de reactivo, 8 marcas por ir despejando concentraciones a partir de los EE planteados, y 7 Marcas llegar al resultado final.



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \cong 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$q = i.t$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
<p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$</p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero

$$[A(t)] = [A]_0 - akt$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

orden uno

$$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

orden 2

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$