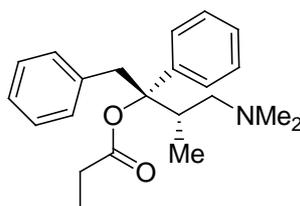




Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario.

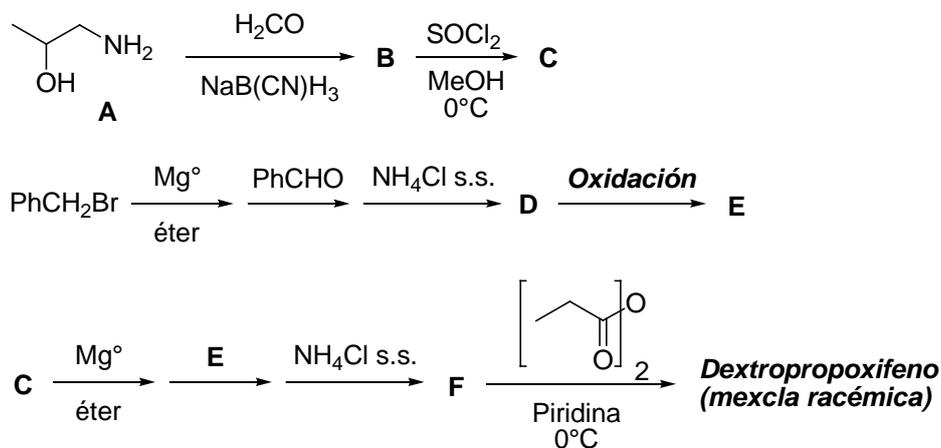
Ejercicio 1 (25 Puntos)

(1) El *dextropropoxifeno* es un alcaloide de la familia de los opiáceos pero es 5 veces menos efectivo que la morfina. Se suministra conjuntamente con paracetamol cuando el paciente presenta dolencias moderadas a fuertes. La estructura química de este medicamento se muestra a continuación.



Dextropropoxifeno

La síntesis del medicamento racémico se puede lograr fácilmente siguiendo la secuencia sintética que se indica a continuación.



(a) Dibuja las estructuras de los intermediarios **B** a **F** en los correspondientes recuadros.



B	C	D
E		F

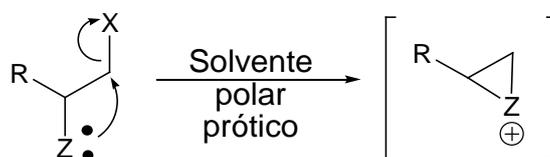
(b) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción en la transformación de **B** a **C** en el correspondiente recuadro.



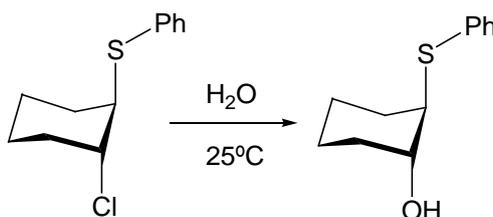
(c) ¿Qué otro reactivo puede usar en lugar del reactivo de Grignard en la obtención de **D**? Escríbalo en el recuadro.

(d) Indique 2 (dos) reactivos que puede usar en la transformación de **D** a **E** en el correspondiente recuadro.

(2) La *asistencia anquimérica* es una catálisis intramolecular que involucra la participación de grupos vecinos en posición \square . Los grupos vecinos que pueden participar son heteroátomos con pares de electrones sin compartir. A continuación se ilustra la asistencia anquimérica:



(a) ¿Cómo realizaría la siguiente transformación? Escriba el mecanismo de reacción en el correspondiente recuadro.





(b) Cuando la misma reacción se lleva a cabo en presencia de una sal de plata, la misma se acelera significativamente. ¿Por qué? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

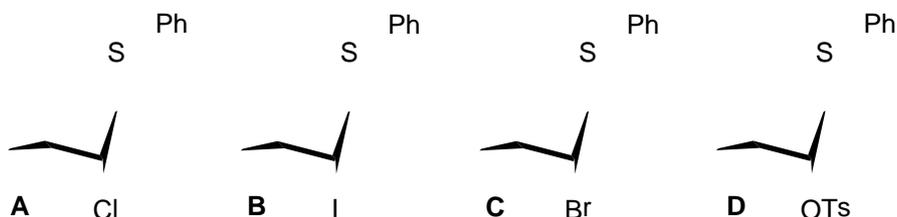
La reacción se acelera por que en agua se forma el óxido de plata.

La reacción se acelera por que los iones plata (Ag^+) actúan como un ácido de Lewis.

La reacción se acelera por que los iones plata (Ag^+) actúan como un ácido de Lewis y debilita la unión C-Cl.

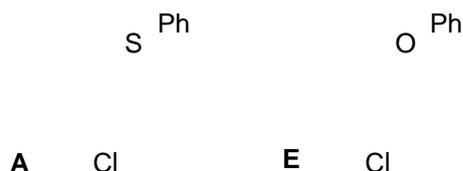
La reacción se acelera por que interacciona con el átomo de azufre.

(c) Dados los siguientes compuestos, ordénelos de mayor a menor reactividad frente a la asistencia anquimérica indicando la letra de identificación de cada compuesto en los correspondientes casilleros.



> > >

(d) Dados los compuestos A y E, ¿cuál de los dos compuestos reaccionará más rápido en agua a 25°C?



Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.



KOH / DMSO; 0°C

t-BuOK / t-BuOH a 60°C

Et₃N / CH₂Cl₂ a reflujo

LDA / THF a -5°C

(b) ¿Cuál es el tipo de reacción involucrada en la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

La reacción involucra la formación de un enolato seguida de una S_N2.

La reacción involucra una reacción de tipo S_N2.

La reacción involucra la formación de un catión seguida de una S_N1.

La reacción involucra una sustitución nucleofílica.

(c) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción involucrado en la transformación de **A** a **B** en el correspondiente recuadro.



Ejercicio 2 (25 Puntos)

Parte I

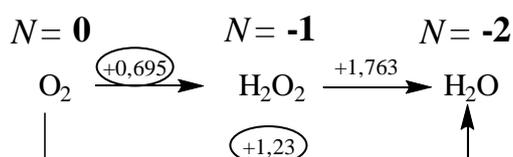
Además del uso de diagramas de Latimer y Pourbaix, es muy común para los químicos inorgánicos analizar las características de reactividad de los diferentes elementos empleando los llamados “Diagramas de Frost”.

Dichos diagramas, se construyen siguiendo de forma sistemática los pasos que se enumeran a continuación:

1. Tomar un diagrama de Latimer (ya sea en medio ácido o alcalino), y asignar los estados de oxidación (del elemento en cuestión) a todas las especies dentro del mismo. A dichos estados de oxidación los notaremos con la letra N . Es importante destacar que consideraremos el signo de los estados de oxidación para los cálculos posteriores.
2. Calcular el potencial de reducción que vincula a las diferentes especies del diagrama con la especie de estado de oxidación 0. Esto es, las cuplas $E^\circ(N \rightarrow 0)$ para $N > 0$ y $E^\circ(0 \rightarrow N)$ para $N < 0$.
3. Una vez calculados los diferentes potenciales que vinculan a todas las especies con la especie en estado de oxidación 0, calcular el valor $N \times E^\circ$.
4. Graficar ($N \times E^\circ$) vs N y unir las especies contiguas con rectas.

A modo de ejemplo, analizaremos el caso del oxígeno a pH ácido con algunas de sus especies. Para este sistema, el proceso sería el siguiente:

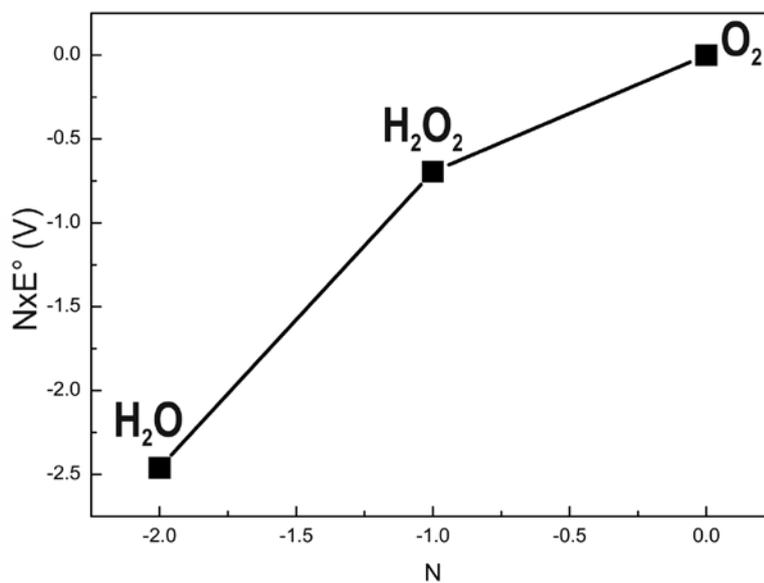
Pasos 1 y 2: Analizar el diagrama de Latimer y asignar estados de oxidación para el oxígeno en todas las especies. Calcular el potencial de las cuplas que une todas las especies con la especie de estado de oxidación 0 (los E° que nos importan están englobados).



Paso 3: Calcular el valor de $N \times E^\circ$ para cada especie:

N	$E^\circ(0 \rightarrow N)$	$N \times E^\circ$
0	$E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2) = 0\text{V}$	$0 \times 0 = 0\text{V}$
-1	$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,695\text{V}$	$(-1) \times (0,695\text{V}) = -0,695\text{V}$
-2	$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$	$(-2) \times (1,23\text{V}) = -2,46\text{V}$

Paso 4: Graficar $N \times E^\circ$ vs N .



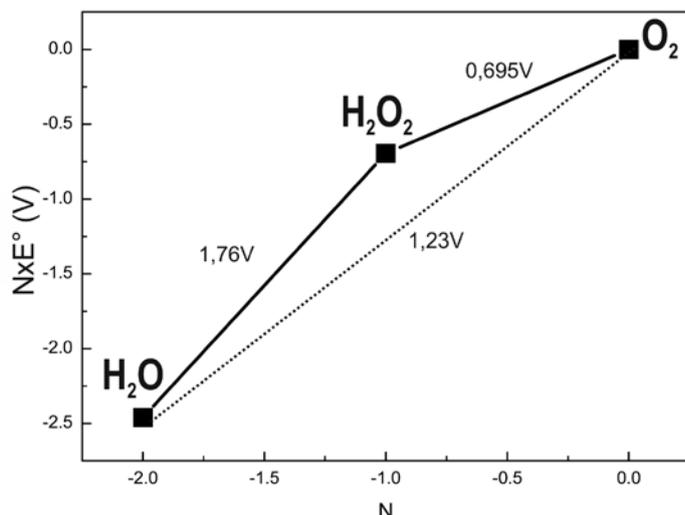
Algunas consideraciones notables sobre estos diagramas:

- 1- Demuestra que $(N \times E^\circ)$ es proporcional al ΔG° de formación de los compuestos de estado de oxidación N a partir del estado de oxidación 0.



RESERVADO PARA LA OAQ

2- Si se toman dos puntos cualesquiera del diagrama (¡no tienen por qué ser contiguos!) y se traza una recta entre ellos, la pendiente de dicha recta ($\Delta y/\Delta x$) es el potencial redox que vincula esas dos especies.



Ejemplo de Cálculo de Pendiente:

Buscamos calcular el $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$

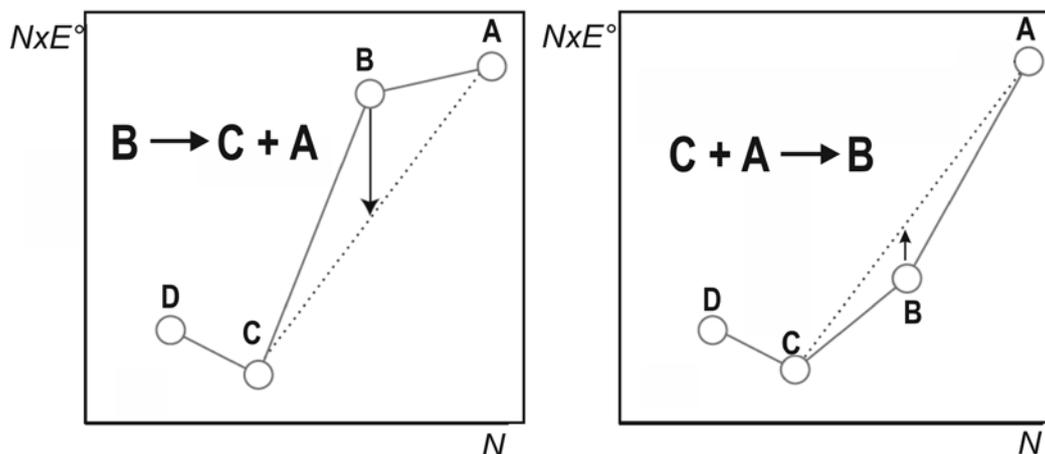
$$\text{pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N}$$

$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} = \frac{(N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2} - (N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}_2} - N_{\text{H}_2\text{O}}}$$

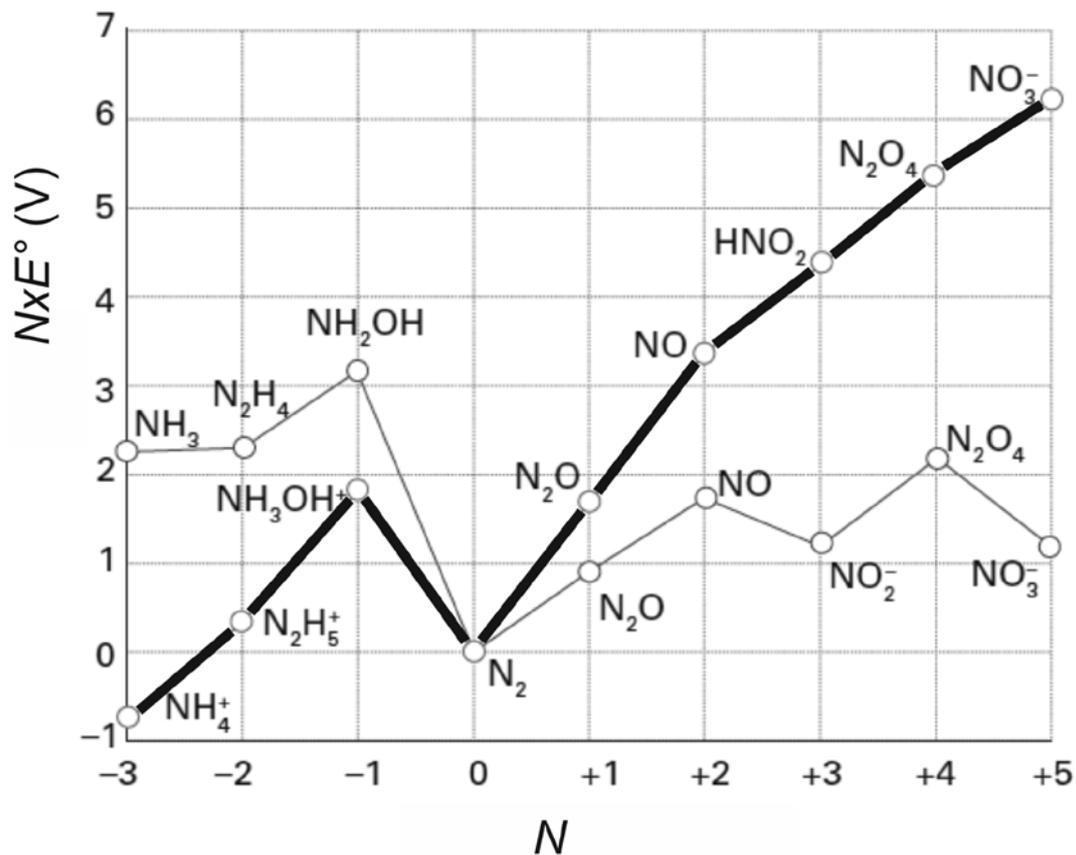
$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} \approx \frac{-0,7\text{V} - (-2,5\text{V})}{-1 - (-2)} \approx 1,8\text{V}$$

Notar que los números $N \times E^\circ$ están “estimados”, o sea, obtenidos “a ojo” del diagrama. Por eso el E° da 1,8V contra el 1,76V verdadero usando datos con más decimales.

3- Como resultado de lo anterior, si una especie de estado de oxidación intermedio se encuentra por encima de la recta que une dos especies de estados de oxidación menor y mayor, la misma es inestable frente a dismutar (imagen de la izquierda). También, si una especie de estado de oxidación intermedio se encuentra por debajo de la recta que une dos especies de estados de oxidación mayor y menor, dichas especies comproporcionarán en la de estado de oxidación intermedio (imagen de la derecha).



Ahora que ya definimos la forma con que se construye y se lee un diagrama de Frost, analicemos el diagrama del Nitrógeno. **Observación:** La siguiente figura muestra el diagrama tanto a pH ácido (pH=0, líneas gruesas) como a pH básico (pH=14, líneas finas).



(a) ¿Por qué el potencial de la cupla N₂O/N₂ es diferente en ambos medios?



(b) ¿Por qué el N_2 representa un mínimo en ambos diagramas?

(c) Estima el $E^\circ(NO_3^-/N_2)$ a $pH=14$.

$E^\circ(NO_3^-/N_2) = \underline{\hspace{2cm}} V$

(d) Estima el $E^\circ(NH_3OH^+/NO_3^-)$ en medio ácido.



$$E^{\circ}(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NO}_3^-) = \text{_____ V}$$

(e) Escribe mediante ecuaciones químicas balanceadas un proceso de dismutación que logres percibir en el diagrama.

(f) Estima mediante ecuaciones químicas balanceadas un proceso de comproporción que logres percibir en el diagrama.

(g) Estima el valor de $\text{p}K_a(\text{NH}_3\text{OH}^+)$. **Dato:** $K_w = 10^{-14}$.



$$pK_a(\text{NH}_3\text{OH}^+) = \underline{\hspace{2cm}}$$

(h) Las siguientes afirmaciones pueden ser Verdaderas (V) o Falsas (F). Indica en cada casillero la identidad de las mismas empleando las letras V/F. **Nota:** Asume que todos los ensayos se realizan en condiciones estándar.

- i.* Si a una solución de NO_3^- en medio básico se le burbujea N_2O , se forma NO .
- ii.* El hidroxilamonio (NH_3OH^+) es inestable frente a dismutar en N_2H_5^+ y N_2 en medio ácido.
- iii.* El N_2 es inestable frente a dismutar en ambos medios.
- iv.* NO es estable frente a dismutar en ambos medios.

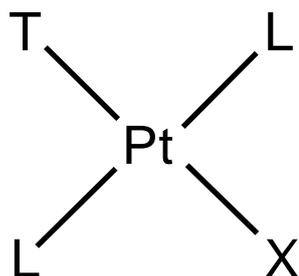


- v. La especie NO_3^- es más oxidante en medio ácido que en medio básico.
- vi. Se puede formar hidracina (N_2H_4) mezclando NH_3 e NH_2OH en medio básico.

Parte II

El platino y otros metales del Grupo 10 forman compuestos de coordinación (sistemas metálicos unidos químicamente a moléculas que llamaremos “ligandos”) de geometrías cuadrado planas.

Al igual que en química orgánica, estos compuestos presentan “isomería geométrica”. La base de este tipo de isomería está relacionada con diferentes formas de ubicar los ligandos en el espacio, siguiendo la siguiente convención:



- Dos ligandos se encuentran en la posición **trans** si están separados angularmente a 180° .

Ejemplo: En el compuesto de la izquierda, T y X se encuentran en posición *trans*.

- Dos ligandos se encuentran en la posición **cis** si están separados angularmente a 90° .

Ejemplo: En el compuesto de la izquierda, T y L se encuentran en posición *cis*.

- (a) Dibuja todos los isómeros geométricos posibles (todas las posibilidades *cis/trans* que encuentres) para el complejo de platino(II) $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$. ¡Ten cuidado de no repetir isómeros!

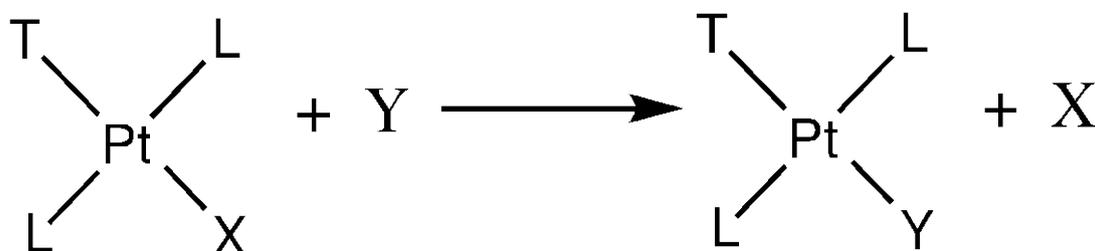


Estructuras de todos los posibles isómeros para el compuesto $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$:

Número de isómeros únicos: _____



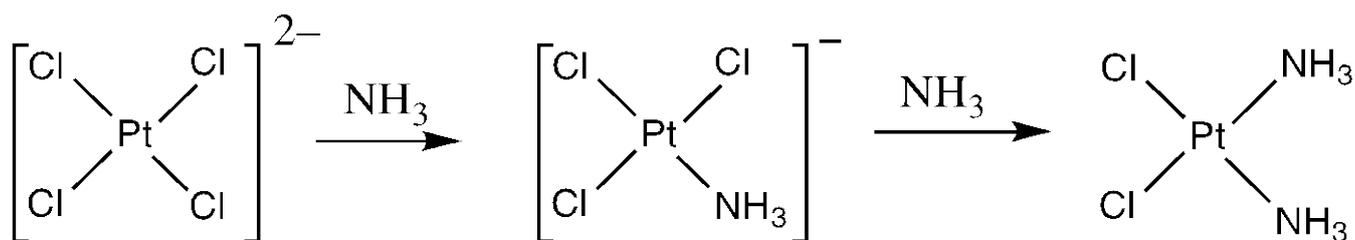
Una de las reacciones típicas que sufren estos compuestos son las llamadas reacciones de sustitución de ligandos, como se esquematiza en la siguiente figura (sustitución del ligando X por el ligando Y):



También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando *trans* respecto a X, esto es, del ligando T. A esto se le llama **efecto trans**. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de sustitución en la posición trans al grupo T disminuye de izquierda a derecha:



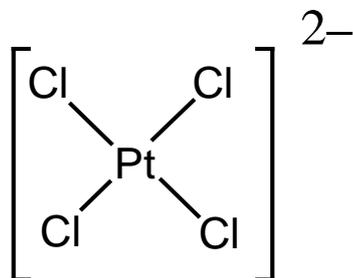
Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ dependen del efecto trans. La preparación del isómero *cis*, un compuesto muy utilizado en el tratamiento de varios tipos de cáncer (llamado “cisplatino” en quimioterapia), involucra la reacción de K₂[PtCl₄] con amoníaco.



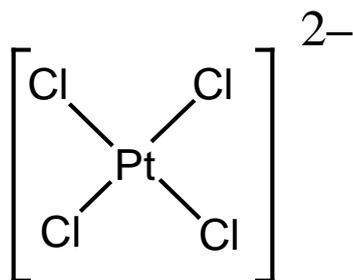
Nota: Empleando la nomenclatura *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂ se entiende que los ligandos amoníaco se encuentran en posición *cis* entre sí y los ligandos cloruro se encuentran en posición *cis* entre sí.

(b) Escribe esquemas de reacción (análogos al mostrado más arriba para la formación de cisplatino) incluyendo (si los hay), el(los) intermediario(s), que muestren la preparación en solución acuosa para cada uno de los isómeros del [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻, usando como reactivos [PtCl₄]²⁻, NH₃ y NO₂⁻. Considera que las reacciones son controladas cinéticamente por el efecto trans.

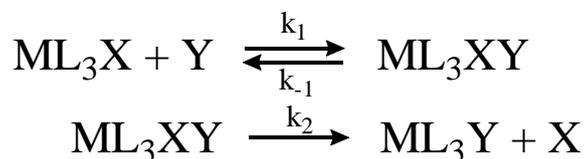
- i. Secuencia de reacciones para formar el isómero *cis* (los ligandos Cl⁻ en el producto deben quedar en posición *cis*)



- ii. Secuencia de reacciones para formar el isómero *trans* (los ligandos Cl^- en el producto deben quedar en posición *trans*)



La sustitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos $\text{ML}_3\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{ML}_3\text{Y} + \text{X}$ ocurre siguiendo un mecanismo llamado “mecanismo de sustitución asociativa de ligandos”, esquematizado a continuación:



- (c) Deduce la expresión de la ley de velocidad global del proceso que implica este mecanismo. Indica el orden en ML_3X , en Y, y la expresión de la constante de velocidad global en función de k_1 , k_{-1} y k_2 . Si utilizas la hipótesis de estado estacionario o de preequilibrio, acláralo.

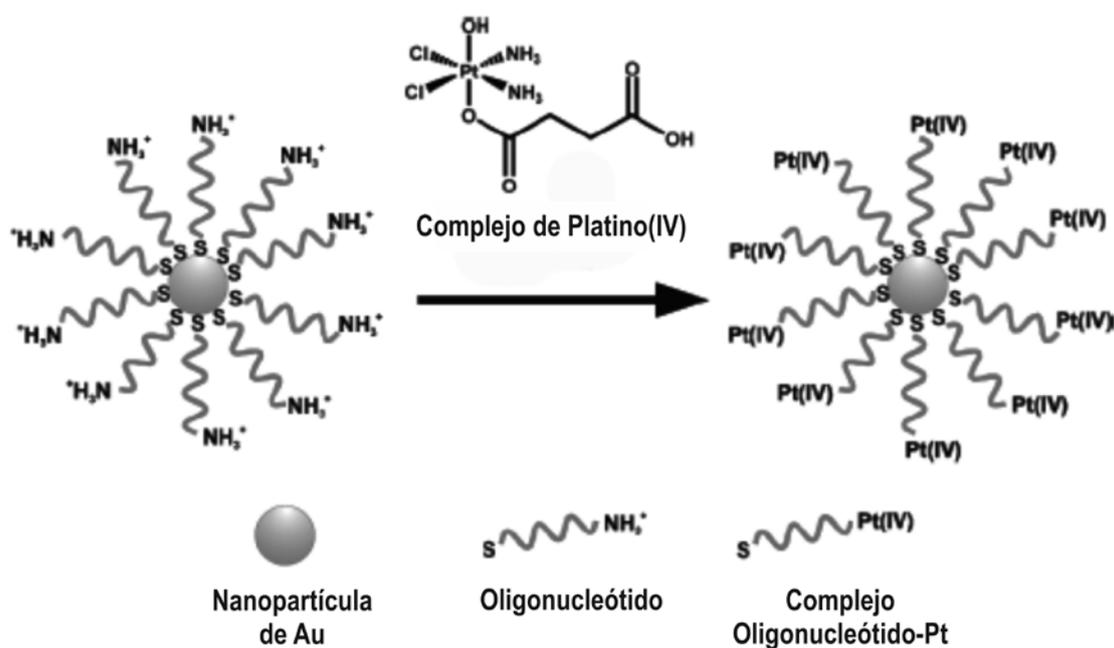


Deducción de la Ley de Velocidad para el mecanismo asociativo:

Expresión de k en función de las constantes de los diferentes pasos: _____

Orden en $M_L X$: _____ Orden en Y : _____ Hipótesis empleada: _____

Para mejorar el efecto del cisplatino en células cancerosas, un grupo de investigadores unió un complejo de platino (IV) a oligonucleótidos (fragmentos de ADN) enlazados a nanopartículas de oro (¡partículas sólidas muy pequeñas que sólo contienen unos pocos miles de átomos!).



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$). A cada nanopartícula están unidos 90 grupos de oligonucleótidos, de los cuales un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Supón que el recipiente de reacción usado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1,0 mL y que la solución es $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ en Pt y que cada oligonucleótido une solamente un complejo de platino.

- (d) Calcula la masa de oro y de platino utilizados en este experimento (densidad del oro = $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Supón que todas las nanopartículas estarán “tapizadas” por complejo y que no quedarán ni nanopartículas ni complejos sin unir. **Datos:** El volumen de una esfera se puede calcular como $V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi r^3$.

Cálculos de la masa de platino:

$$m(\text{Pt}) = \text{_____ g}$$



Cálculos de la masa de oro:

$m(\text{Au}) = \underline{\hspace{2cm}}$ g



Ejercicio 3 (25 Puntos)

Las **reacciones de propagación en cadena** son aquellas que constan de una serie de etapas donde los reactivos se transforman en productos a través de intermediarios de reacción que se consumen y se regeneran. Esto permite que se establezca un ciclo que se repite hasta que se dan las condiciones adecuadas para que la secuencia finalice. Generalmente los intermediarios son radicales libres (átomos o moléculas). Las explosiones, combustiones y polimerizaciones por adición son ejemplos de reacciones en cadena. Estas reacciones en cadena pueden ser de dos tipos: cadena lineal o cadena ramificada.

El mecanismo de las reacciones en cadena lineal consta de distintas etapas elementales:

1. La etapa de **Iniciación**, en la que se generan los radicales libres que inician la cadena.
2. Las etapas de **Propagación**, en las que los reactivos se convierten en productos consumiéndose unos intermediarios y generándose otros.
3. Las etapas de **Inhibición**, opuestas a las de propagación, en donde los productos se convierten en reactivos.
3. Las etapas de **Terminación**, en las que la cadena se detiene al consumirse los radicales libres.

La reacción de entre bromo e hidrógeno para dar bromuro de hidrógeno es un ejemplo clásico de una reacción de propagación en cadena lineal.



- a) Se determinó la velocidad inicial de reacción para distintas concentraciones iniciales de reactivos y productos. En base a las mismas, determine la expresión de la ley experimental de velocidad y el orden de reacción para cada reactante (reactivo o producto).

v_0 (M/s)	$4,70 \times 10^6$	$1,15 \times 10^7$	$1,78 \times 10^7$	$1,23 \times 10^6$	$1,15 \times 10^7$
$[\text{Br}_2]_0$ (M)	$5,6 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$
$[\text{H}_2]_0$ (M)	$9,0 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-4}$
$[\text{HBr}]_0$ (M)	$1,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-5}$



$$v = k [\text{H}_2]^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{HBr}]^{-1}$$

- b) Calcular el valor de la constante de velocidad (k). ¿Qué unidades tiene?

$$k =$$



- c) Sabiendo que la constante de velocidad a 0 °C vale la mitad que a 25 °C, calcular los parámetros de la ecuación de Arrhenius (A y E_a).

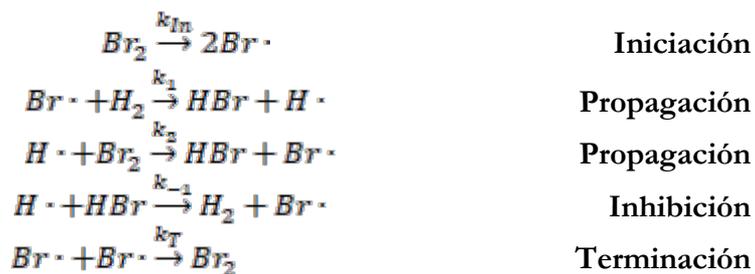
$A =$ $E_a =$

- d) Suponiendo que se trabaja con un gran exceso de H_2 con respecto al Br_2 y partiendo de $[Br_2] = 0,001$ M, calcule el tiempo de vida media para Br_2 . Nota: si no pudiste resolver el ítem (b), suponer que la reacción es de orden 1 con respecto al H_2 , de orden 2 con respecto al Br_2 y de orden 0 con respecto al HBr .

$t_{1/2} =$



Se ha propuesto el siguiente mecanismo de propagación en cadena para la reacción de Br₂ y H₂, considerando las etapas de iniciación, propagación, inhibición y terminación.



e) Calcular el valor de ΔH de cada una de las cuatro etapas.

Datos:

$$\Delta H_f^\circ (Br_2, g) = 30,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^\circ (HBr, g) = -36,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^\circ (H, g) = 217,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f^\circ (Br, g) = 111,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$\Delta H_1 =$

$\Delta H_2 =$

$\Delta H_3 =$

$\Delta H_4 =$



- f) Hallar la ley de velocidad que surge del mecanismo propuesto.



v =

g) ¿Qué hipótesis cinética conviene plantear en este caso y por qué?



- h) Determinar las condiciones en que el mismo explica la ley de velocidad hallada experimentalmente. Marca con una cruz (X) la/s respuesta/s correcta/s.

Condiciones en las que el mecanismo propuesto explica la ley de velocidad hallada experimentalmente	
$[Br_2] \gg [HBr]$	
$k_{IN} = k_T$	
$k_1 \ll k_2$	
$k_1 \gg k_2$	
$[H_2] \gg [Br_2]$	

Existen 3 etapas posibles de terminación en donde reaccionan dos radicales libres:



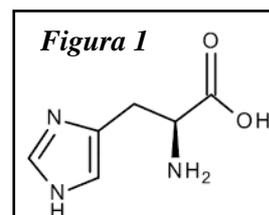
- i) ¿Por qué se estima que la reacción de Terminación 1 es la más probable? Justifique.



Ejercicio 4 (25 Puntos)

Parte A

La histidina es un aminoácido esencial en animales (es decir, que no puede ser fabricado por su propio organismo y debe ser ingerido en la dieta), mientras que bacterias, hongos y plantas pueden sintetizarlo internamente. Es uno de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas codificadas genéticamente y se abrevia como "His" o "H". Su grupo funcional es un imidazol cargado positivamente. Normalmente se la representa mediante la estructura de la *Figura 1*. Fue purificada por primera vez por Albrecht Kossel en 1896 en Alemania. Los productos lácteos, la carne, el pollo y el pescado contienen histidina. La histidina es un precursor de la histamina, en la que se transforma mediante una descarboxilación. La histamina es una sustancia liberada por las células del sistema inmune durante una reacción alérgica. Participa también en el desarrollo y manutención de los tejidos sanos, particularmente en la mielina que cubre las neuronas.



En la siguiente tabla se presenta información sobre las constantes de acidez de la histidina en su forma completamente protonada:

Histidina completamente protonada	pK _{a1} (CO ₂ H)	pK _{a2} (NH ⁺)	pK _{a3} (NH ₃ ⁺)
	1,60	5,97	9,28

- (a) Dibuja la estructura de la forma mayoritaria de la histidina cuando la misma se disuelve en una solución acuosa regulada a pH neutro (pH = 7).

- (b) Escribe los tres equilibrios ácido-base para la histidina. Puedes representar a la forma más protonada de la histidina como H₃His²⁺.



- (c) Si se cuenta con una solución donde la concentración analítica de la histidina es 0,08 M y el pH está regulado en 7, determina la concentración de todas las especies que contienen histidina presentes en el equilibrio.



27^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

(d) Para una solución concentrada de histidina, que se preparó disolviendo una dada masa de la forma HHis en agua destilada, ¿cuál es el pH aproximado que se espera para dicha solución? Marca tu respuesta con una "X" en el recuadro que consideres correcto.

pH \approx 1,60

pH \approx 3,79

pH \approx 5,97

pH \approx 7,63

pH \approx 9,28

(e) Se desea preparar una solución reguladora de pH = 6,60 y para ello partes de una solución de histidina en la forma HHis de concentración 0,100 M. Determina el volumen de una solución de HCl 0,25 M que deberás agregarle a 100,0 mL de la solución de HHis 0,100 M para preparar 500,0 mL de la solución reguladora requerida.

(f) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

1- Otra manera de preparar la solución reguladora de pH = 6,60 del ítem (e) es, por ejemplo, agregar un volumen adecuado de una solución de $[H_2His^+] = 0,100$ M a los 100,0 mL de la solución de

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



[HHis] = 0,100 M.

2- Si en una solución se cumple que [HHis] = 0,001 M y [H₂His⁺] = 0,100 M se espera que el pH sea cercano a 3,80.

3- Es posible preparar una solución reguladora de pH = 9 basada en histidina, por el agregado de un volumen adecuado de solución de NaOH a una solución de H₂His⁺.

4- Si en una solución se cumple que [HHis] = 0,001 M y [H₂His⁺] = 0,100 M se espera que la solución tenga un excelente poder regulador a pH = pK_{a2}.

(g) Si a 50,0 mL de una solución de [HHis] = [His⁻] = 0,100 M se le agregan 5,00 mL de solución de [NaOH] = 0,050 M, calcula el cambio de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) que se observa. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Parte B

Se cuenta con una solución saturada de PbCO₃ a pH = 6,35. El valor de K_{ps} del PbCO₃ a temperatura ambiente vale 7,4 x 10⁻¹⁴ y las pK_a's del H₂CO₃ valen 6,35 y 10,33, también a temperatura ambiente.

(h) Determina las concentraciones molares de Pb²⁺ y de CO₃²⁻ en una solución saturada en PbCO₃ y regulada a pH = 6,35.



- (i) Si a 50 mL de la solución del ítem (h) (solución saturada en PbCO_3 regulada a $\text{pH} = 6,35$) se le agregan 2×10^{-4} moles de Na_2SO_4 (s) (sin cambio de volumen), determina la concentración de SO_4^{2-} en solución. Dado el pH del medio, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato. Si necesitas la concentración de Pb^{2+} en solución y no pudiste calcularla en el ítem anterior, puedes suponer que vale 1×10^{-6} M para hacer los cálculos.
(Dato adicional: $K_{ps} \text{PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$).



(j) Se conoce que la solubilidad del PbSO_4 a $\text{pH} = 4$ es $7,94 \times 10^{-4}$ M, que la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 a $\text{pH} = 4$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M y que la pK_a del HSO_4^- vale 2 a temperatura ambiente. Indica cuál/es de la/s siguiente/s afirmaciones consideras correctas, marcando con una "X" en los recuadros que correspondan.

1- Las concentraciones de Pb^{2+} y de SO_4^{2-} en una solución saturada en PbSO_4 regulada a $\text{pH} = 6$ son iguales y valen $7,94 \times 10^{-4}$ M.

2- La concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 regulada a $\text{pH} = 2$ vale $1,24 \times 10^{-11}$ M.

3- A $\text{pH} = 10,35$ la concentración de CO_3^{2-} en una solución saturada de PbCO_3 vale la mitad de la concentración de Pb^{2+} .

4- La solubilidad del PbSO_4 es mayor a la del PbCO_3 a todo pH .

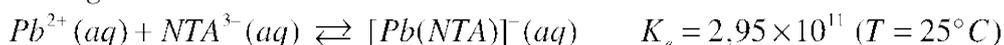
5- En una solución regulada a $\text{pH} = 4$, la solubilidad del PbSO_4 es menor a la solubilidad del PbCO_3 .

<input type="checkbox"/>



- (k) Se cuenta en el laboratorio con una solución que es 1 M en SO_4^{2-} y 1×10^{-8} M en CO_3^{2-} . Si a 250,0 mL de dicha solución se le agrega $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (s) (sin cambio de volumen), ¿cuánto valen las concentraciones de SO_4^{2-} y de CO_3^{2-} en solución cuando comienza a precipitar la segunda sal?

El nitrilotriacetato (NTA^{3-}) es un amino tricarboxilato ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$) que coordina generalmente iones metálicos bivalentes en una relación 1:1. Se trata de un importante agente quelante a nivel industrial, y ha sido ampliamente utilizado en numerosas áreas, con énfasis en la industria del detergente. En particular, con el Pb^{2+} forma un ion complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:

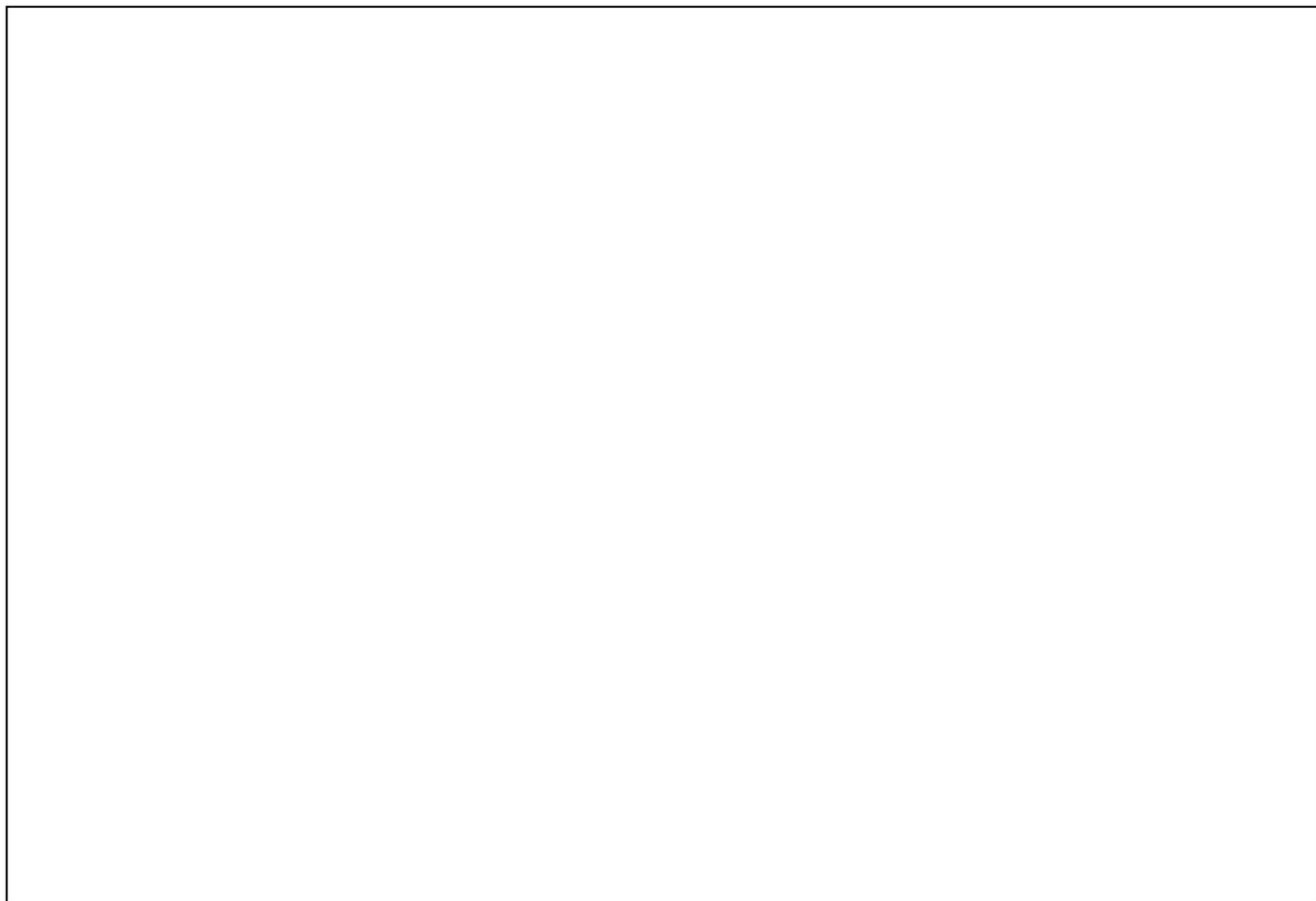


- (l) Se cuenta con 100,0 mL de una solución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ de concentración $2,2 \times 10^{-2}$ M a la que se le agregan 100,0 mL de solución de NTA^{3-} de concentración $2,0 \times 10^{-2}$ M. Determina la máxima cantidad de Na_2SO_4 sólido (en gramos) que se puede agregar a la solución resultante sin que aparezca precipitado. Dadas las condiciones, puedes suponer despreciable la hidrólisis del sulfato, que los volúmenes son aditivos y que el agregado de sólido no modifica el volumen.



27^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ





ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \cong 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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

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

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$