



Instrucciones

Utilizá tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Considerá una cifra decimal para las masas atómicas y moleculares. Considerá que los gases se comportan idealmente. No olvides indicar los **estados de agregación** de los compuestos en todas tus ecuaciones químicas.

En los ejercicios que así lo requieran, utilizá los recuadros proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos. No escribas en lápiz y no escribas fuera de los recuadros. Tenés hojas borrador a tu disposición.

El examen es extenso y tiene muchas preguntas; ¡no desesperes! El objetivo es que respondas la mayor cantidad de preguntas que puedas. Los distintos ítems no están relacionados entre sí. Si una pregunta no te sale, no te detengas demasiado tiempo en ella. **Continuá con la siguiente**; podés volver a intentarlo más tarde. No te intimides si encontrás compuestos químicos “extraños” o que no te resultan familiares. Los principios y conceptos que aprendiste aplican igual: ¡la química es una sola!

Utilizá los valores de las constantes universales y equivalencias proporcionados a continuación:

Constantes, Equivalencias y Ecuaciones que pueden resultarte de utilidad

Constantes y Equivalencias	Ecuaciones
$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\delta = m \times V^{-1}$ (definición de densidad)
$R = 0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$X_i = n_i \times (n_{\text{totales}})^{-1}$ (fracción molar de i)
	$p_i = p_T \times X_i$ (presión parcial del gas i)
	$p \times V = n \times R \times T$ (gases ideales)
	$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$ (Ley de Dalton)
	[gas en solución] = p (gas) $\times k_H$ (Ley de Henry)
1 atm \equiv 760 Torr \equiv 1,013 $\times 10^5$ Pa	$Q = n \times C_p \times \Delta T$ (calor de cambios de temperatura)
0 °C \equiv 273,15 K	$Q = n \times \Delta H_{\text{molar}}$ (calor de cambios de fase o reacción)
1 F = 96485 C mol ⁻¹	$q = i \times t$ (carga eléctrica)
1 A = 1 C s ⁻¹	pH = - log [H ⁺]
	$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a 25 °C)



Contexto

El *Libro de Kells* es un manuscrito ricamente ilustrado con motivos ornamentales que data aproximadamente del año 800, y es uno de los “textos – obra de arte” medievales más importantes que se conservan en la actualidad. Como muchos de estos textos, es de carácter religioso: contiene los cuatro Evangelios del Nuevo Testamento de la Biblia Cristiana.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.

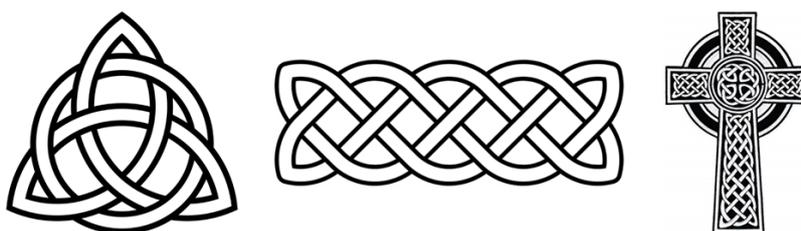


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

Fue creado en las Islas Británicas (probablemente en la Abadía de Iona, en Escocia, uno de los puntos centrales del Cristianismo durante el medioevo) y resguardado de las invasiones vikingas en la Abadía de Kells, en Irlanda, donde estuvo por más de 800 años. Actualmente se encuentra en exhibición permanente en la biblioteca del Trinity College de la Universidad de Dublín, en Irlanda. Es uno de los tesoros históricos más preciados de este país, siendo símbolo de su identidad cultural.

La ornamentación del libro combina motivos clásicos de la iconografía Cristiana con los motivos típicos del arte insular celta, movimiento del cual este manuscrito representa quizás la obra más importante. Entre los más distintivos se encuentran los conocidos *celtic knots*, motivos ornamentales basados en lazos que quizás alguna vez viste:



A lo largo de este examen exploraremos los compuestos químicos utilizados para dar vida y color a esta obra de arte única de la caligrafía e ilustración occidentales.



Ejercicio 1 (25 puntos): *El rojo y el blanco*

El pigmento blanco del Libro de Kells, utilizado principalmente en los rostros y las manos de las figuras humanas, corresponde al sulfato de calcio (CaSO_4).

a) Con ayuda de tu tabla periódica, indicá el estado de oxidación de los tres elementos en este compuesto. Utilizá los signos (+) o (-) según corresponda.

Estado de oxidación del calcio:	+2
Estado de oxidación del oxígeno:	-2
Estado de oxidación del azufre:	+6

Este compuesto puede encontrarse en la naturaleza formando parte de tres minerales que difieren en su grado de hidratación: la *anhidrita* (CaSO_4), que no contiene agua; el *yeso* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), y una forma intermedia denominada *basanita* ($\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$). Las tres formas se encuentran presentes en el Libro de Kells, dado que con el transcurso de los siglos el CaSO_4 utilizado originalmente ha incorporado agua proveniente de la humedad del ambiente. A continuación analizaremos un experimento diseñado para determinar el valor de “x” (el cual se encuentra entre 0 y 2).

Cuando el yeso se calienta por encima de 100°C pierde parte de su contenido de agua, transformándose en basanita. Una muestra de yeso de 2,671 g se calentó en un recipiente cerrado de 1,0 L de capacidad

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

que inicialmente no contenía gas en su interior, obteniéndose 2,252 g de $(\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O})$. Una vez enfriado el sistema a 25 °C, se registró una presión de 0,570 atm.

b_i) ¿Qué cantidad de agua contenía la muestra de yeso inicialmente? Expresá el resultado en moles.

$$M(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) = (40,1 + 32,1 + 16,0 \times 4 + 18,0 \times 2) \text{ g mol}^{-1} = 172,2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \text{ iniciales} = 0,0155 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) \text{ iniciales} = 0,0310 \text{ mol}$$

b_ii) Utilizando la ecuación de gases ideales, calculá qué cantidad de agua se encontraba en fase gaseosa al final del experimento, a 25 °C. Expresá el resultado en moles.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = PV/RT = 0,0233 \text{ mol}$$

b_iii) A partir de la diferencia entre las masas inicial y final de sólido, calculá qué cantidad de agua se perdió por calentamiento. Expresá el resultado en moles.

La diferencia de masa es 0,419 g \equiv 0,0233 mol de agua.

b_iv) Sabiendo que “x” puede expresarse como un número fraccionario sencillo, determiná la fórmula de la basanita.

Notas: Si no pudiste resolver el ítem (b_i), considerá que inicialmente había 0,0310 mol de agua. Para los ítems (b_ii) y (b_iii), considerá que en ambos casos la respuesta es 0,0233 mol de agua.

$$n(\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) \text{ iniciales} = n(\text{CaSO}_4) \text{ iniciales} = 0,0155 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) \text{ iniciales} = 0,0310 \text{ mol}$$

Por diferencia, quedaron en la muestra 0,0077 mol de H_2O

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

$$x = n(\text{H}_2\text{O}) \text{ finales} / n(\text{CaSO}_4) \text{ finales} = 0,0077 \text{ mol} / 0,0155 \text{ mol} = 0,4968$$

La fórmula es $(\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O})$

El pigmento rojo más utilizado en el Libro de Kells es el *plomo rojo*, que consiste en el óxido Pb_3O_4 , y se encuentra en la naturaleza formando el mineral denominado *minio*.

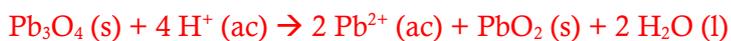
c) Este compuesto es un *óxido mixto*, lo cual significa que el plomo se encuentra en dos estados de oxidación. Indicá en los siguientes recuadros los estados de oxidación de cada uno de los 3 iones plomo (el orden es indistinto). Utilizá los signos (+) o (-) según corresponda.

+2	+2	+4	-2
----	----	----	----



Si bien este compuesto es muy insoluble en agua neutra su ingesta puede resultar muy nociva para la salud, ya que al entrar en contacto con el medio muy ácido de los fluidos gástricos se disuelve, liberando plomo altamente tóxico al organismo.

d) Escribí una ecuación química que represente la reacción del Pb_3O_4 con H^+ para dar el catión Pb(II) en solución acuosa y el dióxido de plomo(IV), que es insoluble.



El ácido gástrico es principalmente una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl). El mínimo pH que alcanza el ácido gástrico secretado por las células parietales del estómago es $\text{pH} = 0,8$.

e_i) ¿Cuál es la concentración de HCl en este fluido? Expresá el resultado en molaridad (mol L^{-1}).

$$[\text{HCl}] = 10^{-0,8} = 0,158 \text{ M}$$

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

e_ii) Cuando el ácido gástrico es liberado en el interior del estómago, su concentración se diluye entre 2 y 100 veces respecto de su valor original. ¿Cuáles son los pH mínimo y máximo que puede alcanzar el ácido gástrico en el estómago?

Nota: si no pudiste responder el ítem (e_i), considerá $[HCl] = 0,158 M$.

$$0,158 M / 2 = 0,079 M \rightarrow pH = 1,1$$
$$0,158 M / 100 = 1,58 \times 10^{-3} M \rightarrow pH = 2,8$$

En el duodeno (el primer segmento del intestino que se encuentra a la salida del estómago) el pH debe aumentar rápidamente hasta por lo menos 5. Esto se logra mediante la acción del bicarbonato (HCO_3^-) proveniente de los fluidos secretados por el páncreas.

f_i) Escribí la reacción de neutralización del HCl por acción del HCO_3^- , sabiendo que el HCO_3^- es la base conjugada del ácido carbónico, H_2CO_3 .



f_ii) La concentración de HCO_3^- en los fluidos pancreáticos es aproximadamente 0,150 M. ¿Qué volumen de estos fluidos se requiere para llevar el pH de 100 mL de ácido gástrico de 2,5 a 5? Expresá el resultado en mL.

Notas: Considerá para tus cálculos que el volumen de 100 mL de fluido gástrico no se ve alterado por el pequeño agregado de fluido pancreático. Si no pudiste resolver el ítem (f_i), considerá que la relación estequiométrica entre H^+ y HCO_3^- es 1:1.

$$100 \text{ mL de solución de pH } 2,5 \text{ contienen: } 0,1 \text{ L} \times 10^{-2,5} \text{ mol L}^{-1} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol de } H^+$$
$$\text{En el fluido final, debe ser } (H^+) = 10^{-5} \text{ M en el mismo volumen} \rightarrow 1 \times 10^{-6} \text{ mol de } H^+$$
$$\text{O sea que hay que neutralizar } (3,16 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-6}) = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol de } H^+$$
$$V(HCO_3^-) \times 0,150 \text{ M} = 3,15 \times 10^{-4} \text{ mol de } H^+ \text{ mol} \rightarrow V(HCO_3^-) = 2,1 \text{ mL}$$

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Ejercicio 2: El amarillo dorado de los Reyes (25 puntos)

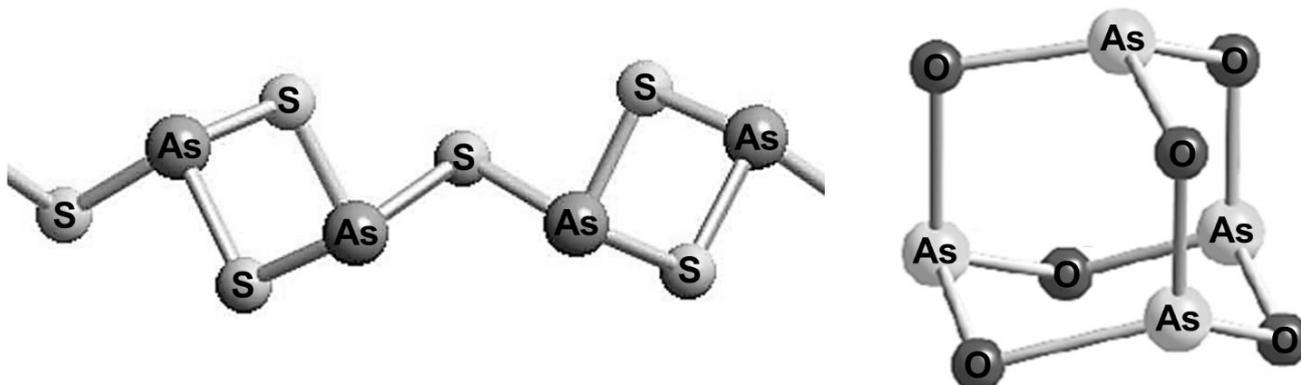
El color más distintivo del Libro de Kells es el amarillo proporcionado por el pigmento *oropimente*, que se preparaba a partir de fuentes minerales ricas en el compuesto As_2S_3 .

a) ¿Cuáles son los estados de oxidación del arsénico y del azufre en este compuesto?

Estado de oxidación del arsénico:	+3
Estado de oxidación del azufre:	-2

Una ventaja de este pigmento es su estabilidad química. Sin embargo, en ambientes con suficiente oxígeno puede descomponerse en óxido de arsénico(III) (As_2O_3), de color blanco. Esto representa un problema desde el punto de vista de la conservación de la obra, dado que estas reacciones tienen como consecuencia la decoloración del pigmento.

El As_2S_3 sólido tiene una estructura formada por “cadenas” infinitas de átomos de As y S, mientras que el As_2O_3 es un sólido formado por moléculas que tienen la estructura que se representa en la figura:



No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



b) Completá la siguiente tabla referida a las geometrías electrónica y molecular de cada uno de los átomos en cada uno de los compuestos.

Notas: Las figuras muestran la conectividad entre los átomos pero no son estructuras de Lewis completas. Cada conexión entre un par de átomos representa un enlace simple, pero no se muestran los pares de electrones libres. Dentro de cada estructura, todos los átomos del mismo elemento tienen la misma geometría local. Podés dibujar sobre las figuras si te resulta de ayuda.

Compuesto	Átomo	Geometría electrónica	Geometría molecular
As ₂ O ₃	As	Tetraédrica	Piramidal
	O	Tetraédrica	Angular
As ₂ S ₃	As	Tetraédrica	Piramidal
	S	Tetraédrica	Angular

Si bien el As₂S₃ es muy tóxico para el organismo, al ser insoluble en agua su uso no resulta tan peligroso. Por el contrario, el As₂O₃ es mucho más soluble, por lo que es incorporado a los fluidos del organismo con mayor facilidad, resultando más peligroso para la salud.

c_i) Escribí una ecuación química que represente la disolución del As₂S₃ en agua.

Nota: pese a que existen enlaces covalentes en su estructura, cuando este compuesto se disuelve en agua genera iones en solución acuosa.



c_ii) Las solubilidades en agua a 20 °C son aproximadamente 37 g L⁻¹ para el As₂O₃ y 5 × 10⁻⁴ g L⁻¹ para el As₂S₃. Calculá las solubilidades de ambos compuestos expresadas en mol L⁻¹ (solubilidad molar).

$$M (\text{As}_2\text{O}_3) = (74,9 \times 2 + 16,0 \times 3) \text{ g mol}^{-1} = 197,8 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M (\text{As}_2\text{S}_3) = (74,9 \times 2 + 32,1 \times 3) \text{ g mol}^{-1} = 246,1 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{Sol} (\text{As}_2\text{O}_3) = 37 \text{ g L}^{-1} / 197,8 \text{ g mol}^{-1} = 0,187 \text{ M}$$

$$\text{Sol} (\text{As}_2\text{S}_3) = 5 \times 10^{-4} \text{ g L}^{-1} / 246,1 \text{ g mol}^{-1} = 2,032 \times 10^{-6} \text{ M}$$

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

Además de su uso ancestral como pigmento amarillo dorado, el As_2S_3 se utiliza en la actualidad en numerosas aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades de conducción de la corriente eléctrica. Uno de los problemas asociados a su uso es que el mineral del que se extrae se encuentra a menudo impurificado con grandes cantidades de otros compuestos.

En la actualidad el As_2S_3 puede prepararse con un elevado grado de pureza por combinación directa de los elementos calentando a $390\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 días, según se representa en la siguiente ecuación química:



d) ¿Cuánta energía en forma de calor se necesita para que una mezcla formada por 2 moles de As y 3 moles de S que se encuentra inicialmente a $25\text{ }^\circ\text{C}$ alcance la temperatura necesaria ($390\text{ }^\circ\text{C}$) para poder iniciar la reacción a presión atmosférica? Expresá el resultado en kJ.

Datos:

Compuesto	Punto de fusión normal	Entalpía de fusión estándar	Capacidad calorífica del sólido	Capacidad calorífica del líquido
As	$817,0\text{ }^\circ\text{C}$	–	$24,6\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	–
S	$115,2\text{ }^\circ\text{C}$	$1,73\text{ kJ mol}^{-1}$	$23,5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$	$37,9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$

El arsénico no funde en el intervalo de temperaturas del experimento, por lo tanto:

$$Q(\text{As}) = 2\text{ mol} \times 24,6\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 365\text{ K} = 17,958\text{ kJ}$$

El azufre sí funde, por lo que hay que considerar tres etapas:

$$\text{Calentamiento del sólido: } Q(\text{S, s}) = 3\text{ mol} \times 23,5\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 90,2\text{ K} = 6,359\text{ kJ}$$

$$\text{Fusión del sólido: } Q(\text{fus}) = 3\text{ mol} \times 1,73\text{ kJ mol}^{-1} = 5,19\text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Calentamiento del líquido: } Q(\text{S, l}) = 3\text{ mol} \times 37,9\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \times 274,8\text{ K} = 31,245\text{ kJ}$$

$$Q_{\text{total}} = 60,752\text{ kJ}$$

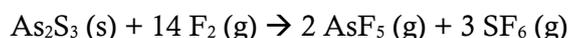
No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

Para el desarrollo de dispositivos tecnológicos basados en un determinado material, es importante conocer sus propiedades termodinámicas. Para calcular la entalpía de formación estándar del As_2S_3 (ΔH° (formación, 25 °C, As_2S_3 , s)) se determinó experimentalmente la entalpía de la siguiente reacción:



y se aprovechó que ya se conocían los valores de las entalpías de formación estándar de los dos productos de esta reacción.

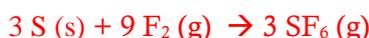
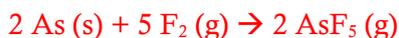
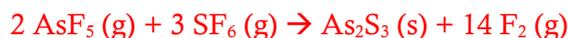
e) El ΔH° de la reacción anterior resultó ser $-6066,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 25 °C ¿Cuánto vale ΔH° (formación, 25 °C, As_2S_3 , s)? Expresá el resultado en kJ mol^{-1} .

Datos:

$$\Delta H^\circ (\text{formación, 25 °C, AsF}_5, \text{g}) = -1236,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ (\text{formación, 25 °C, SF}_6, \text{g}) = -1220,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Se pueden combinar las ecuaciones cuyas entalpías son conocidas de la siguiente manera:



Sumando las ecuaciones anteriores se tiene la siguiente reacción global, cuya entalpía es la que se busca calcular:



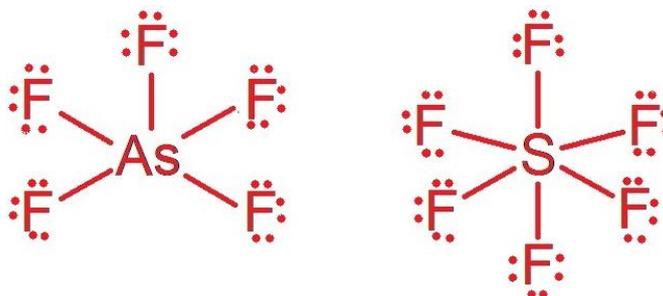
La suma de las entalpías de las tres primeras reacciones multiplicadas por los factores correctos da como resultado el número buscado:

$$\Delta H^\circ (\text{formación, 25 °C, As}_2\text{S}_3, \text{s}) = (-1) \times \Delta H^\circ (\text{comb, As}_2\text{S}_3 \text{ en F}_2) + 2 \times \Delta H^\circ (\text{f, AsF}_5, \text{g}) + 3 \times \Delta H^\circ (\text{f, SF}_6, \text{g}) = 6066,3 \text{ kJ} - 2473,6 \text{ kJ mol}^{-1} - 3662,4 \text{ kJ mol}^{-1} = -69,7 \text{ kJ}$$

f) Representá las estructuras de Lewis de las moléculas AsF_5 y SF_6 . ¿Cuáles son sus geometrías moleculares? ¿Se trata de moléculas polares o no polares?

Notas: Dado que el S y el As son elementos del tercer y cuarto período de la tabla periódica respectivamente, en sus estructuras de Lewis pueden alcanzar más de ocho electrones de valencia. En estas moléculas todos los átomos de F son equivalentes.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Geometría molecular: bipirámide de base triangular

Compuesto de tipo: no polar

Geometría molecular: octaédrica

Compuesto de tipo: no polar



Ejercicio 3 (25 puntos): Verde como la isla Esmeralda

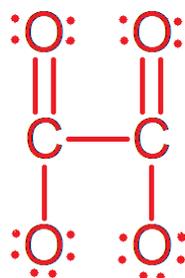
En cuanto a los tonos verdes, en el Libro de Kells se detectó un pigmento cuya identidad no se pudo determinar con certeza; sin embargo, se sabe que contiene cobre, ya que se pudo determinar la presencia del compuesto oxalato de cobre(II) (CuC_2O_4) en zonas de este color.

a) El carbono presente en el anión oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) exhibe un estado de oxidación poco usual para este elemento. ¿De cuál se trata?

Estado de oxidación del carbono:

b) Representá la estructura de Lewis del anión oxalato (elegí una de las estructuras de resonancia que tiene este compuesto). ¿Cuántas estructuras de resonancia equivalentes se requieren para describirlo adecuadamente?

Dato: Se sabe experimentalmente que este compuesto presenta un enlace C – C.



Número de estructuras de resonancia necesarias para representar el compuesto: 4

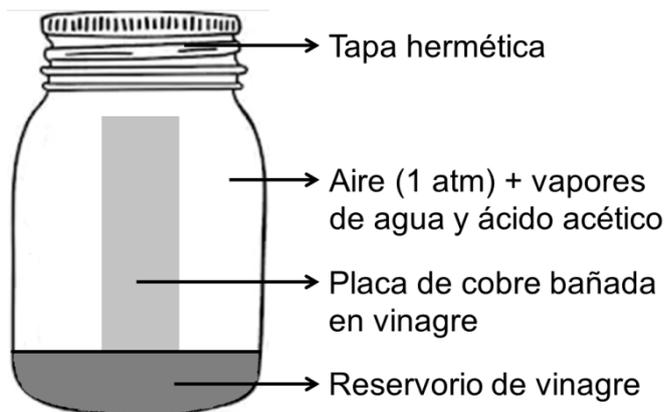


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

El Cu_2O_4 no se encontraba en la pintura original utilizada para colorear el Libro de Kells, sino que es un producto de descomposición típico del *verdigris*, un pigmento verde – azulado muy utilizado en la antigüedad y en la edad media. Su presencia resulta a menudo muy difícil de confirmar debido a que, con el paso del tiempo, es muy susceptible a la descomposición.

Una forma de preparar este pigmento consiste en exponer placas de cobre a la acción combinada del ácido acético y del oxígeno del aire. Para reproducir la preparación de verdigris en el laboratorio, se tomaron placas de cobre bien lijadas para remover el óxido superficial, y se sumergieron durante 10 minutos en vinagre caliente ($60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$). Luego se colocaron en un frasco sellado, provisto de un reservorio de vinagre en el fondo, como se indica en la figura:



El O_2 del aire se disuelve en el vinagre del reservorio y en la película que baña a las placas de cobre.

c) Calculá la concentración de O_2 en el vinagre. Expresá el resultado en molaridad (mol L^{-1}). Considerá que el frasco contiene aire de composición 21 % O_2 y 79 % N_2 en moles, a 1 atm de presión.

Datos: $k_{\text{H}}(\text{O}_2 \text{ en vinagre}) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$

La presión parcial de O_2 en el aire es 0,21 atm.

Solubilidad $\text{O}_2 = k_{\text{H}} \times \text{PO}_2 = 2,73 \times 10^{-4} \text{ M}$

d) Marcá con una X la opción que consideres correcta (sólo hay una) referida a la cantidad de N_2 disuelto en vinagre comparada con la de O_2 :

Habrá disuelto más N_2 que O_2 porque en el aire la presión de N_2 es mayor que la presión de O_2 .	
Habrá disuelto más N_2 que O_2 porque la k_{H} para el N_2 es mayor que para el O_2 , ya que las interacciones $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ son más fuertes que las $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.	
Habrá disuelto menos N_2 que O_2 porque en el aire la presión de N_2 es menor que la presión de O_2 .	
Habrá disuelto menos N_2 que O_2 porque la k_{H} para el N_2 es menor que para el O_2 , ya que las interacciones $\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ son más débiles que las $\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.	
Habrá cantidades similares y muy bajas de ambos porque los dos son gases a temperatura ambiente, por lo que no condensan para pasar a la fase acuosa.	
No es posible responder a la pregunta sin conocer el valor exacto de $k_{\text{H}}(\text{N}_2 \text{ en vinagre})$.	X

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.

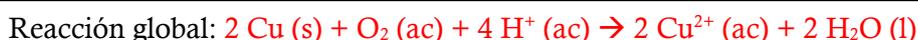
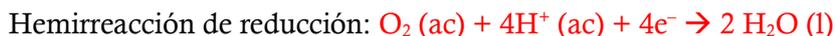


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

En este procedimiento, la función del O_2 que se encuentra disuelto en la película de vinagre ($pH = 3$) que baña a las placas de cobre es oxidar el Cu a Cu^{2+} . El O_2 se reduce a H_2O .

e) Escribí ecuaciones químicas balanceadas que representen este proceso redox.



f_i) El ácido acético se comporta frente al agua como un ácido monoprótico débil. La fórmula de este compuesto es $CH_3 - COOH$ (el guión representa un enlace $C - C$) y el protón ácido es el que se encuentra unido a un átomo de O . Escribí la ecuación química que representa la reacción de acidez.



f_ii) Marcá con una X la opción que consideres correcta referida a la concentración de ácido acético en el vinagre (recordá que el vinagre tiene $pH = 3$):

La concentración de $CH_3 - COOH$ en el vinagre es $10^{-3} M$	
La concentración de $CH_3 - COOH$ en el vinagre es mayor a $10^{-3} M$	X
La concentración de $CH_3 - COOH$ en el vinagre es menor a $10^{-3} M$	

Pasado un mes, las placas de cobre estaban recubiertas por un polvillo verdoso que puede ser raspado y está listo para usarse como pigmento. El compuesto responsable del color característico del verdigris es un acetato de cobre hidratado, que al ser parcialmente insoluble, precipita en la superficie del cobre metálico (el acetato, $CH_3 - COO^-$, es la base conjugada del ácido acético). La fórmula de este compuesto puede representarse como $Cu(CH_3 - COO)_2 \cdot H_2O$.

g) Escribí la ecuación química que representa la reacción global de preparación del verdigris a partir de los reactivos: Cu , $CH_3 - COOH$, y O_2 .





29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

El reservorio de vinagre ubicado en el fondo del frasco garantiza que el gas contenido en el interior permanezca saturado de vapores de ácido acético y de agua (recordá la figura del dispositivo utilizado), y que por lo tanto las placas de cobre estén expuestas constantemente a estos reactivos.

En una mezcla líquida de agua y ácido acético, ambos componentes se evaporan en distinta medida. Esto depende de la volatilidad de cada uno (sus presiones de vapor puros), y de sus proporciones en la mezcla. Como aproximación, se pueden calcular las presiones de vapor de ambos componentes en el vinagre según las siguientes ecuaciones (el símbolo X representa fracciones molares):

$$p_{\text{vap}}(\text{agua en el vinagre}) = X(\text{agua en el vinagre}) \times p_{\text{vap}}(\text{agua pura})$$

$$p_{\text{vap}}(\text{ácido acético en el vinagre}) = X(\text{ácido acético en el vinagre}) \times p_{\text{vap}}(\text{ácido acético puro})$$

h) Calculá la presión de vapor del agua y del ácido acético en el vinagre a 25 °C, considerando que se trata de una solución 5 % (en masa) de ácido acético en agua. Expresá el resultado en torr.

Datos: $p_{\text{vap}}(\text{agua pura}, 25\text{ °C}) = 23,77\text{ Torr}$; $p_{\text{vap}}(\text{ácido acético puro}, 25\text{ °C}) = 15,79\text{ Torr}$

$$5\text{ g ácido acético} \equiv 0,083\text{ mol} \rightarrow X(\text{ácido acético}) = 0,0155$$

$$\rightarrow p(\text{ácido acético}) = 0,245\text{ Torr}$$

$$95\text{ g agua} \equiv 5,278\text{ moles} \rightarrow X(\text{agua}) = 0,985$$

$$\rightarrow p(\text{agua}) = 23,41\text{ Torr}$$

i) Calculá la presión total (expresá tu resultado en Torr) y las fracciones molares de: O₂, N₂, agua y ácido acético en el gas contenido en el frasco.

Notas: Si no pudiste resolver el ítem (h), considerá: $p_{\text{vap}}(\text{ácido acético}) = 1\text{ Torr}$ y $p_{\text{vap}}(\text{agua}) = 25\text{ Torr}$. Tené en cuenta que el frasco es hermético, es decir que, una vez cerrado con aire (21 % en O₂ y 79 % N₂ en moles a 1 atm de presión) y vapores, ningún gas escapa mientras dura el experimento. Para este cálculo considerá que ni el N₂ ni el O₂ se disuelven en el vinagre, es decir, que estos dos compuestos se encuentran exclusivamente en fase gaseosa.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



$$p(\text{N}_2) = 0,79 \times 760 \text{ Torr} = 600,4 \text{ Torr}$$

$$p(\text{O}_2) = 0,21 \times 760 \text{ Torr} = 159,6 \text{ Torr}$$

$$p(\text{agua}) = 23,41 \text{ Torr}$$

$$p(\text{ácido acético}) = 0,245 \text{ Torr}$$

$$p = 783,655 \text{ Torr}$$

$$X(\text{N}_2) = 0,766$$

$$X(\text{O}_2) = 0,204$$

$$X(\text{agua}) = 0,030$$

$$X(\text{ácido acético}) = 3,13 \times 10^{-4}$$

Ejercicio 4 (25 puntos): *La tinta de escritura más importante de la historia occidental*

El texto del Libro de Kells está escrito con *tinta ferrogálica*, que fue la tinta de escritura más utilizada en la Europa medieval. La tinta se preparaba mediante la combinación de tres ingredientes de origen natural: un extracto vegetal rico en compuestos químicos denominados *taninos*, sales de hierro, y goma arábiga.

Para preparar la tinta ferrogálica que se empleó en la escritura del Libro de Kells, se adaptó y reprodujo en el laboratorio una antigua receta encontrada en los archivos de la abadía de Iona, en Escocia. El primer paso del proceso consiste en extraer los taninos (esto significa solubilizar estos compuestos y separarlos del material vegetal):

“Se rompieron 34,3 g de agallas de roble y se remojaron en 1200 mL de agua durante 3 días a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se hirvió hasta reducir el volumen de líquido hasta la cuarta parte, y se filtró para eliminar los restos de agallas, obteniéndose una solución límpida.”

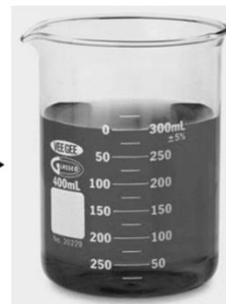


Agallas de roble

1) Romper
2) Remojar



3) Concentrar
4) Filtrar



Extracto

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



a) En las agallas de roble utilizadas, el 47 % en masa consiste en taninos y se sabe que estos procesos de extracción son muy eficientes. Suponiendo entonces que se logra extraer la totalidad de los taninos de las agallas, calculá la concentración de taninos en el extracto. Expresá el resultado como % masa en volumen (gramos de taninos cada 100 mL de solución).

Datos: la densidad del agua a 25 °C es 0,9971 g cm⁻³.

Nota: como las soluciones son diluidas, se puede considerar como aproximación que su densidad es igual a la del agua.

Se tienen 34,3 g de agallas de roble, de los cuales el 47 % (16,121 g) son taninos.

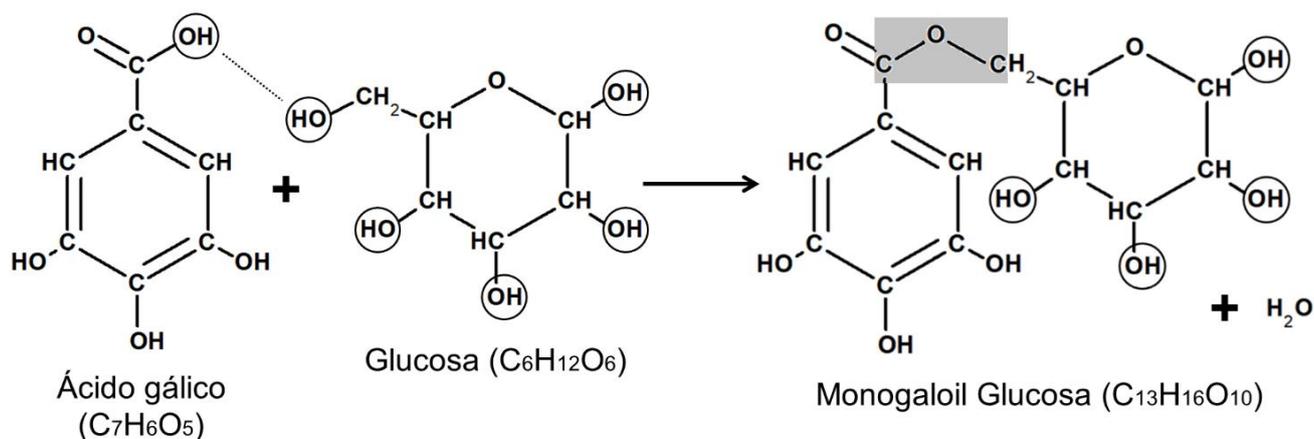
A eso se le agregan 1200 mL (1196,52 g) de agua; la masa total es 1212,64 g, lo que corresponde a un volumen de solución de aproximadamente 1216,17 mL. Este volumen se reduce hasta la cuarta parte, entonces:

$(16,121 \text{ g de taninos} / 304,04 \text{ mL}) \times 100 = 5,30 \%$ masa en volumen.

O bien: $(16,121 \text{ g de taninos} / 300 \text{ mL}) \times 100 = 5,37 \%$ masa en volumen.

Las dos respuestas se consideran correctas.

A continuación analizaremos las características de los taninos presentes en este extracto (ítems b – f) y continuaremos con la receta de elaboración de la tinta más adelante (a partir del ítem g). Los taninos presentes en las agallas de roble pertenecen a la familia de los *galotaninos*, dado que contienen como unidad estructural al **ácido gálico** (C₇H₆O₅), y a la **glucosa** (C₆H₁₂O₆). Los galotaninos se pueden formar a partir de reacciones de *condensación* en las cuales estas dos moléculas reaccionan a través de sus grupos –OH, formándose una molécula de agua y un “puente” C – O – C:

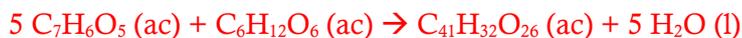


En esta ecuación química se muestra la obtención del galotanino más sencillo, la *monogaloil glucosa*. El recuadro gris muestra el puente C – O – C formado, y los grupos –OH reactivos se indican con un círculo.

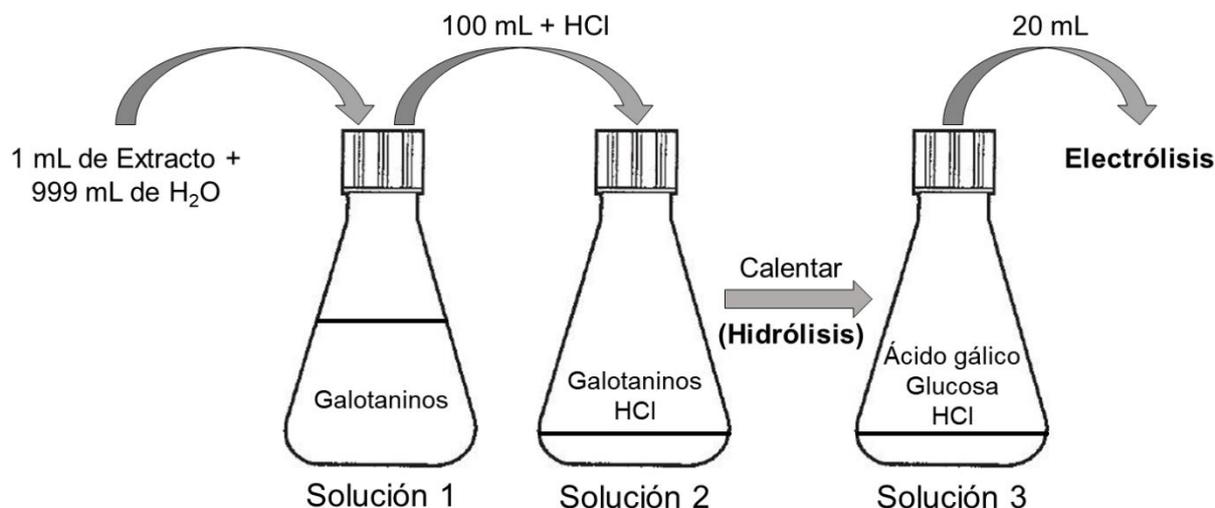
No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



b) Como la glucosa tiene 5 grupos $-OH$, cada molécula puede reaccionar con hasta 5 moléculas de ácido gálico. Escribí una ecuación química balanceada para la reacción de condensación que permite obtener la *pentagaloiil glucosa*, $C_{41}H_{32}O_{26}$, el tanino más abundante en las agallas de roble.



Dado que los taninos forman una familia compleja de compuestos de estructura similar pero de diferente masa molar, es difícil conocer las concentraciones exactas de los distintos componentes en el extracto. Por lo tanto se desarrolló un procedimiento cuya idea consiste en llevar a cabo su *hidrólisis*: esta reacción es la inversa de la de condensación, ya que consiste en romper por acción del agua todos los puentes $C-O-C$ presentes en los taninos para transformarlos en sus unidades de ácido gálico y glucosa. Posteriormente, se realiza la determinación del contenido de ácido gálico total mediante una *electrólisis*. El método se representa en el siguiente esquema:



La hidrólisis requiere de medio fuertemente ácido y la electrólisis de altas concentraciones de Cl^- . Por lo tanto, se tomó 1 mL del extracto y se diluyó 1000 veces, agregando agua (solución 1). De esta solución se tomaron 100 mL y se agregó ácido clorhídrico concentrado (la cantidad agregada es muy pequeña y no modifica el volumen de la solución 2). Luego, la solución 2 se calentó hasta $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas para asegurar la hidrólisis total de todos los galotaninos presentes en el extracto, y así se obtuvo la solución 3, que contiene ácido gálico, glucosa y ácido clorhídrico.

Para determinar el contenido de ácido gálico total, 20 mL de la solución 3 se sometieron a una electrólisis. Como consecuencia de la circulación de corriente, el Cl^- presente en la solución se oxida a ácido hipocloroso ($HOCl$).

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

c) Escribí la hemirreacción de obtención de HOCl a partir de Cl⁻.

Nota: recordá que el medio es fuertemente ácido.



A su vez, el HOCl generado *in situ* (esto significa que el mismo reactivo es generado y consumido en la celda de reacción, y no agregado externamente) oxida al ácido gálico (C₇H₆O₅) a una *quinona*, C₇H₄O₅.

d) Escribí la hemirreacción de oxidación de C₇H₆O₅ a C₇H₄O₅.

Notas: Recordá que el medio es fuertemente ácido. Los estados de oxidación de los átomos de C son números fraccionarios y poco usuales.



Se tomaron 20 mL de la solución 3 y se circuló una corriente de 0,010 A durante 106 segundos.

e_i) ¿Cuántos moles de electrones circularon?

$$q = i \times t = 0,01 \text{ A} \times 107 \text{ s} = 1,06 \text{ C} \equiv 1,109 \times 10^{-5} \text{ mol de e}^-$$

e_ii) ¿Cuál es la concentración de ácido gálico total en la solución 3? Expresá el resultado como % masa en volumen (gramos de C₇H₆O₅ cada 100 mL de solución 3).

Notas: Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá que 1 mol de ácido gálico libera 2 moles de electrones al oxidarse. Si no pudiste resolver el ítem (e_i), considerá que circularon 1×10^{-5} mol de electrones.

$$1,109 \times 10^{-5} \text{ mol de e}^- \equiv 5,545 \times 10^{-6} \text{ mol de C}_7\text{H}_6\text{O}_5$$

Estos estaban contenidos en 20 mL de solución titulada

$$\rightarrow (\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = (5,545 \times 10^{-6} \text{ mol} / 0,02 \text{ L}) = 2,7725 \times 10^{-4} \text{ M} \equiv 4,71 \times 10^{-3} \text{ g de C}_7\text{H}_6\text{O}_5 \text{ cada } 100 \text{ mL de solución } 3$$

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

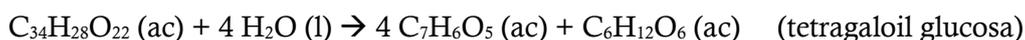
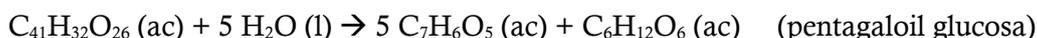
RESERVADO PARA LA OAQ

e_iii) ¿Cuál es la concentración de ácido gálico total contenida en los galotaninos del extracto? Expresá el resultado como % masa en volumen (gramos de $C_7H_6O_5$ cada 100 mL de extracto).

Notas: Si no pudiste resolver el ítem (e_ii), considerá que la concentración de $C_7H_6O_5$ en la solución 3 es $4,71 \cdot 10^{-3}$ g cada 100 mL. Recordá el esquema del procedimiento para contemplar la dilución correcta.

La solución 3 estaba diluida 1:1000 respecto del extracto $\rightarrow (C_7H_6O_5) = 4,71 \cdot 10^{-3}$ g de $C_7H_6O_5$ cada $100 \text{ mL} \times 1000 = 4,713$ g de $C_7H_6O_5$ cada 100 mL de extracto

Los dos componentes de los taninos de las agallas de roble son la *pentagaloil glucosa* y la *tetragaloil glucosa*, cuyas reacciones de hidrólisis son, respectivamente:



f) Calculá el contenido de cada uno de los dos taninos en las agallas de roble. Expresá el resultado como porcentaje en masa.

Notas: Si no pudiste resolver el ítem (a), considerá que la concentración de taninos totales en el extracto es 5,3 g cada 100 mL de solución. Si no pudiste resolver el ítem (e_iii), considerá que la concentración de ácido gálico total en el extracto es 4,7 g cada 100 mL de extracto.

Las masas molares de los compuestos son: $M(\text{pentagaloil glucosa}) = 940 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{tetragaloil glucosa}) = 788 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{ácido gálico}) = 170 \text{ g mol}^{-1}$.

El extracto es 0,277 M en ácido gálico total. A su vez es 5,3 % en taninos, es decir, 53 g de taninos por litro de extracto. Trabajando con un litro de extracto:

$$m(\text{penta}) + m(\text{tetra}) = 53 \text{ g}$$

$$5 [m(\text{penta})/M(\text{penta})] + 4 [m(\text{tetra})/M(\text{tetra})] = 0,277 \text{ mol}$$

Resolviendo este sistema de dos ecuaciones, se tiene:

$$m(\text{penta}) = 32,424 \text{ g} \rightarrow 61,2 \% \text{ en masa}$$

$$m(\text{tetra}) = 20,576 \text{ g} \rightarrow 38,8 \% \text{ en masa}$$

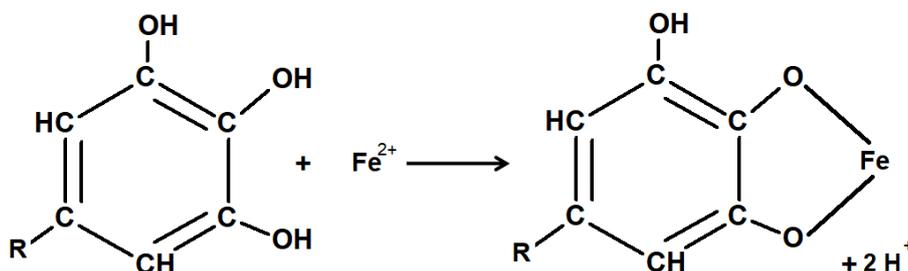
No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Retomando la receta, la elaboración de la tinta concluye de la siguiente manera:

“Al extracto límpido se le agregaron 95 g de goma arábica, mezclando y calentando hasta espesar. Una vez fría la mezcla, se disolvieron 95 g de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, se mezcló, y se dejó reposar durante un día. Se volvió a filtrar y se guardó el líquido color negro en frascos de color oscuro para su preservación.”

El color negro característico de la tinta se debe a una mezcla de compuestos que forman los galotaninos con el hierro. Al agregar Fe^{2+} al extracto vegetal, se producen reacciones en las que el ion hierro(II) se une a los galotaninos a través de dos grupos $-OH$ de cada ácido gálico, en reacciones de este tipo:



“R” representa el resto de la molécula de galotanino (observar que si $R = COOH$ tenemos al ácido gálico). En el compuesto que se muestra, las dos cargas positivas del hierro están compensadas por dos cargas negativas, cada una ubicada sobre un átomo de O que estaba unido a un átomo de H.

Por simplicidad, solamente se muestra la reacción del Fe^{2+} con 2 grupos $-OH$, pero en realidad en estos compuestos cada átomo de Fe se rodea de exactamente **seis átomos de O en total**.

g_i) ¿A cuántas moléculas de galotanino distintas puede estar unido como máximo un ion ferroso en particular?

Indicá tu respuesta en el siguiente casillero:

g_ii) ¿Qué carga neta tiene el compuesto que se forma por reacción entre el Fe^{2+} y 3 unidades de ácido gálico?

Indicá tu respuesta en el siguiente casillero:

Como a su vez cada molécula de galotanino puede unirse a muchos átomos de Fe, se forman compuestos muy grandes y complejos, con muchísimos átomos de Fe en su estructura. El O_2 del aire oxida el Fe(II) a Fe(III) en estos compuestos, siendo esto el pigmento final que le da su color característico a la tinta.

Como consecuencia de la unión del hierro a los grupos $-OH$ de los galotaninos, se libera H^+ al medio, por lo que la tinta es ácida (con un pH cercano a 2). Esto representa un grave problema en lo que respecta a la conservación del legado histórico de la humanidad, dado que con el tiempo el ácido daña al papel, y la enorme mayoría de los textos medievales que se conservan hoy en día están escritos con esta tinta. Estos son temas de investigación muy activos hoy en día, y hay mucho esfuerzo puesto en desarrollar métodos de conservación de los textos, para lo cual se requiere conocer a fondo las propiedades de la tinta y los pigmentos, las cuales hemos estudiado en este examen.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Bibliografía

Si te interesa aprender más sobre el libro de Kells, el arte celta, los pigmentos utilizados en la antigüedad, etc, te dejo a continuación algunos links para que puedas explorar (están en inglés =():

Sobre pigmentos en la antigüedad: <http://www.webexhibits.org/pigments/>

Receta para preparar verdigris: <https://travelingscriptorium.library.yale.edu/2013/01/17/verdigris/>

Sobre la tinta ferrogálica:

<https://irongallink.org/>

<https://travelingscriptorium.library.yale.edu/2013/03/21/iron-gall-ink/>

Archivo online de la Biblioteca del Trinity College de la Universidad de Dublín que tiene en forma digital todos los folios del Libro de Kells (haciendo zoom se puede ver con mucho detalle!):

https://digitalcollections.tcd.ie/home/#folder_id=14&pidtopage=MS58_124r&entry_point=1

Video sobre las investigaciones llevadas a cabo para elucidar los pigmentos del Libro de Kells:

<https://www.futurelearn.com/courses/book-of-kells/0/steps/50073>

