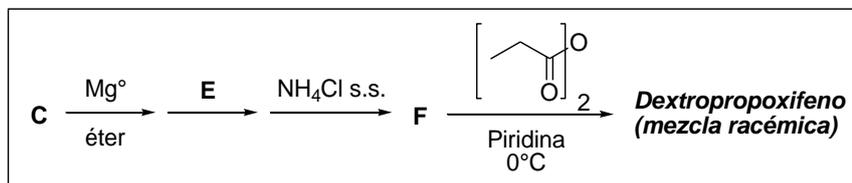
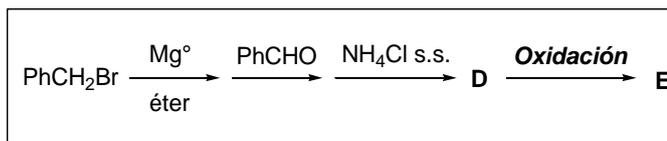
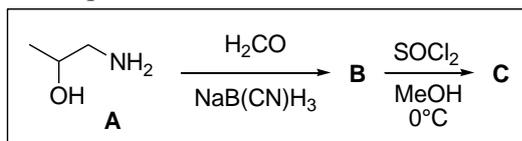
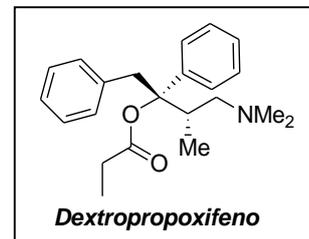




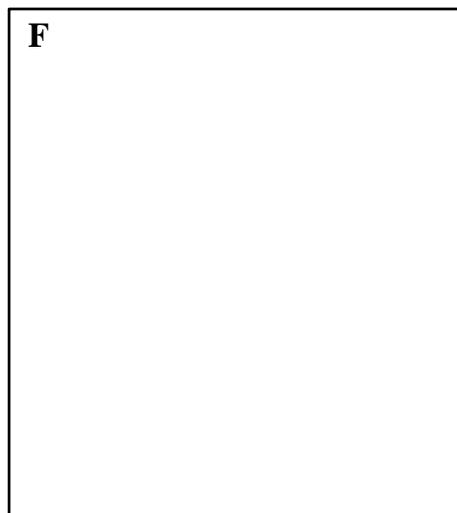
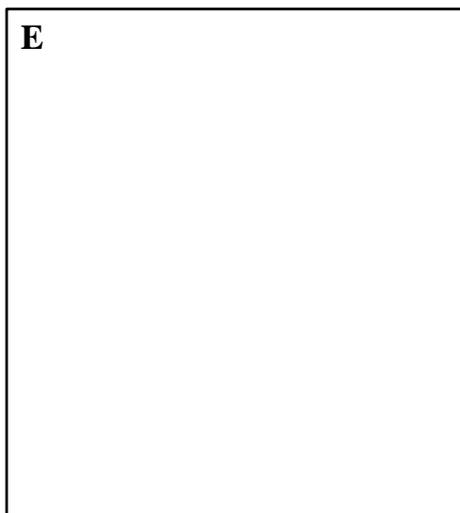
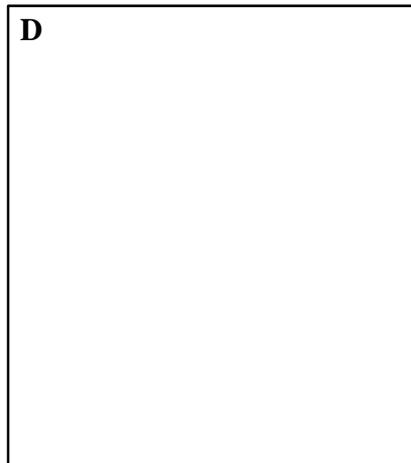
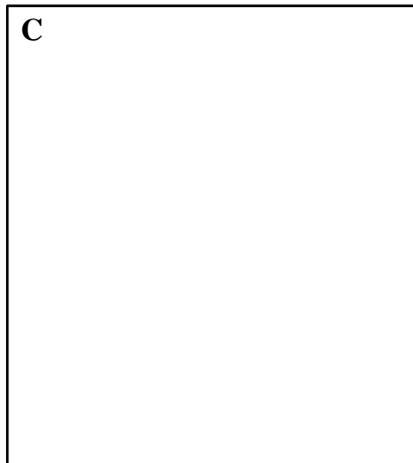
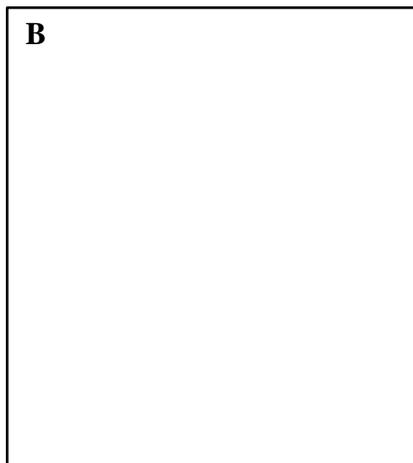
Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

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

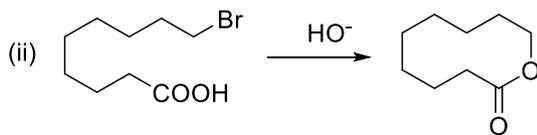
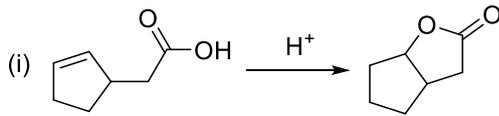
(c) ¿Qué otro reactivo puede usar en lugar del reactivo de Grignard en la obtención de **D**? Escríbalo en el recuadro.

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

*Reactivo 1*

*Reactivo 2*

(2) Escriba detalladamente en los correspondientes recuadros el mecanismo de reacción de las transformaciones químicas que se indican abajo. Use flechas para indicar el movimiento de electrones.



(3) Los heterociclos furano, tiofeno y pirrol se comportan igual que los compuestos aromáticos y se los denomina heterociclos aromáticos.



*Furano*



*Pirrol*



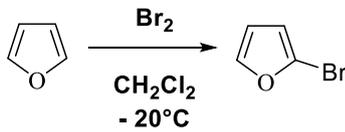
*Tiofeno*

(a) ¿Cuáles son las condiciones que deben cumplir dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

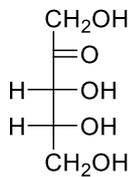


- (i) Los compuestos aromáticos deben ser planos.
- (ii) Los compuestos aromáticos deben ser planos y los orbitales p de los carbonos no deben solaparse.
- (iii) Los compuestos aromáticos deben ser planos, los orbitales p de los carbonos no deben solaparse y deben verificar la regla de Hückel.
- (iv) Los compuestos aromáticos deben verificar la regla de Hückel.

(b) Los compuestos heterocíclicos antes mencionados dan reacciones de sustitución electrofílica aromática. Las velocidades relativas de reacción son similares o superiores a las velocidades de reacción del fenol, metoxibenceno y anilinas. Justifique la formación del 2-bromo furano mediante estructuras de resonancia, dibujando dichas estructuras en el correspondiente recuadro.

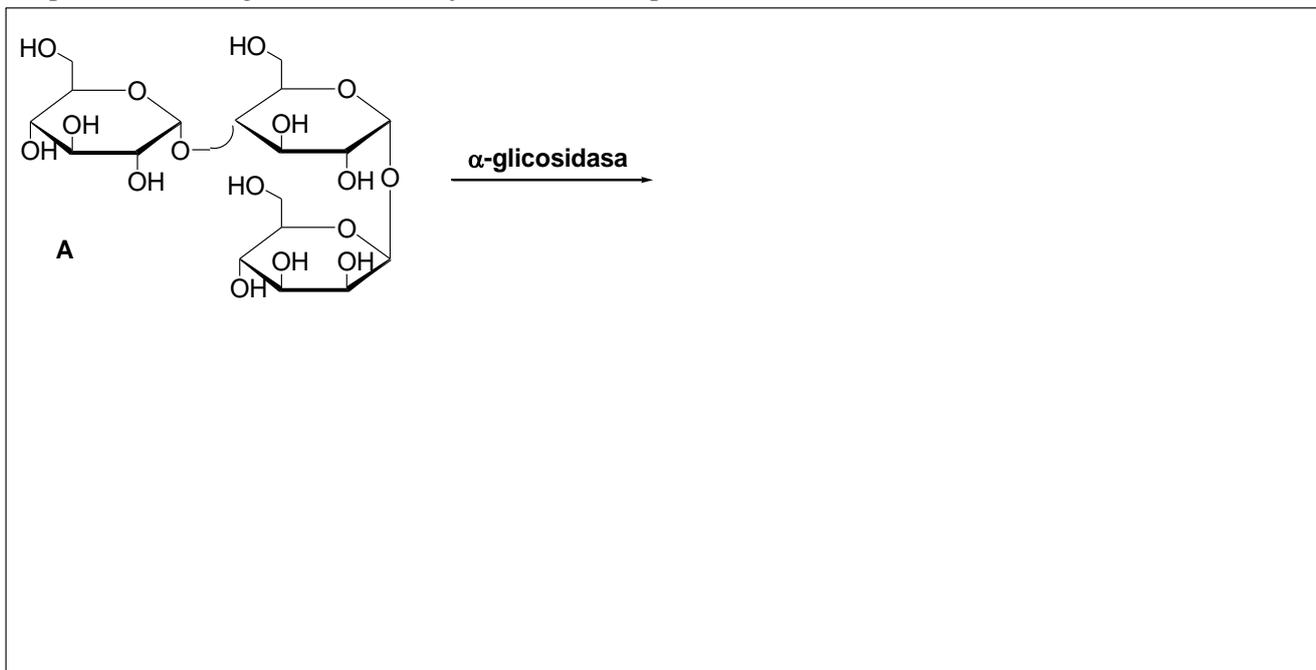


(4) (a) La estructura de la D-ribulosa en proyección de Fischer se muestra en el recuadro. Dibuja en el mismo recuadro la estructura de los anómeros de la D-ribulosa en proyección de Haworth.

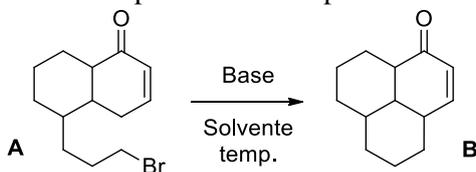




(b) Dado el trisacárido **A** que se muestra en el recuadro, ¿qué productos se obtienen cuando se trata al compuesto **A** con  $\alpha$ -glicosidasa? Dibújalos en el correspondiente recuadro.



(5) El tratamiento de **A** con una base da como producto el compuesto **B** en un tiempo de reacción de 5 minutos.



(a) Indica una base adecuada para que ocurra la reacción marcando con una cruz (X) en el correspondiente recuadro las respuestas que consideres correctas.

KOH / DMSO; 0°C

t-BuOK / t-BuOH a 60°C

Et<sub>3</sub>N / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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<sub>N</sub>2.

La reacción involucra una reacción de tipo S<sub>N</sub>2.

La reacción involucra la formación de un catión seguida de una S<sub>N</sub>1.

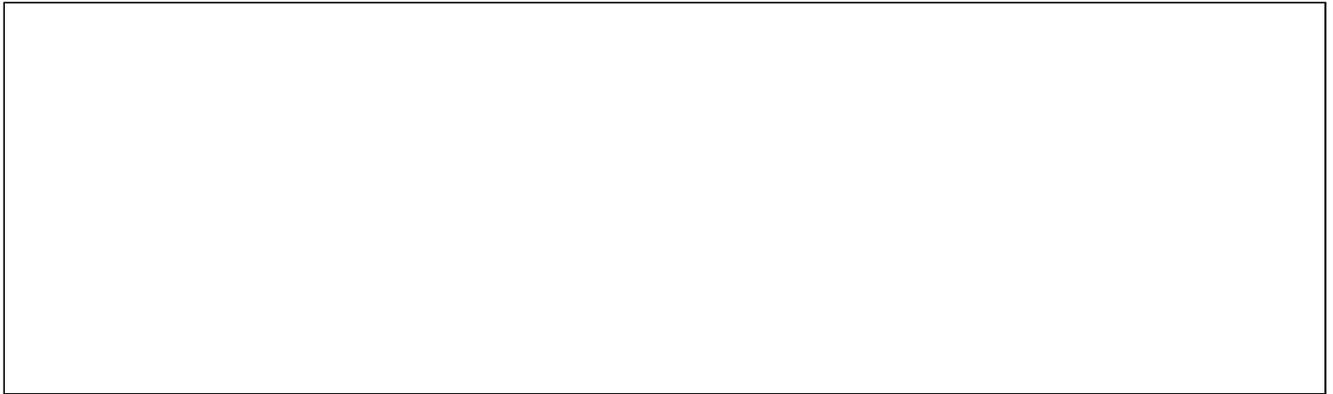
La reacción involucra una sustitución nucleofílica.

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



29<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
**NIVEL 3 ENTRENADOS**  
**Examen**

**RESERVADO PARA LA OAQ**





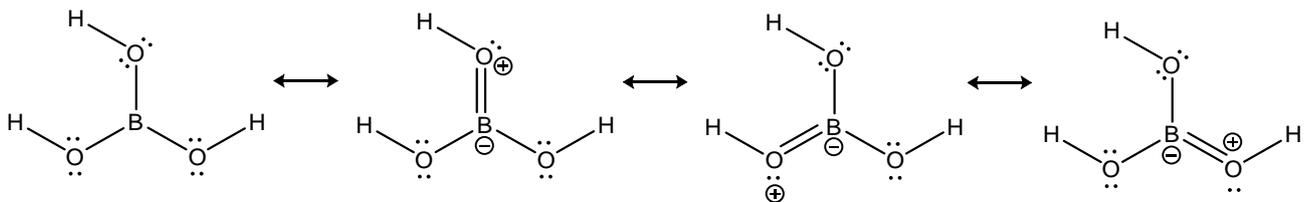
**Problema 2. (25 Puntos)**

La principal fuente natural de boro es el bórax, un oxo-hidroxo de boro hidratado, cuya fórmula es  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

(a) Indica el estado de oxidación promedio de los átomos de boro en el bórax. No olvides indicar el signo.

Estado de oxidación promedio del Boro = \_\_\_\_\_

La química del boro suele girar en torno a su deficiencia de electrones: al tener sólo 3 electrones de valencia, completar el octeto es casi una epopeya para este elemento. A modo de ejemplificar este fenómeno, las 4 estructuras de Lewis más representativas del ácido bórico,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , son las siguientes:



Uno tendería a descartar la primer estructura debido a que el boro no completa el octeto en la misma, pero al observar detalladamente las 3 estructuras que presentan enlaces múltiples se encuentra un problema grave: los átomos de oxígeno terminan con cargas formales positivas.

De este modo, es muy común describir los sistemas químicos que contienen átomos de boro empleando estructuras con enlaces simples en las que el boro no completa el octeto (estructuras de 6 electrones sobre el boro). Estas estructuras ganan peso en la medida que los enlaces múltiples con que se lograría completar el octeto coloquen cargas formales sobre los átomos periféricos que desestabilicen a los mismos.

Con esto en mente, es importante tener presente que TANTO las estructuras que dejan 6 electrones para el boro, como aquellas que completan su octeto pero colocan cargas formales inestables sobre los átomos periféricos TIENEN un peso apreciable sobre la descripción acabada del enlace químico en estos sistemas.

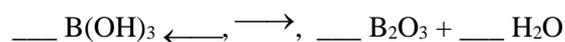
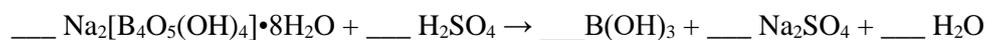
El anión  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  puede describirse como un sistema covalente en el cual los 4 átomos de boro pueden separarse en dos grupos:

- Dos de los átomos de boro presentan una geometría local plana triangular.
- Los otros dos átomos de boro presentan una geometría local tetraédrica.



- (b) Describe una estructura posible para el anión  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$  empleando estructuras de Lewis. En caso de que el sistema presente estructuras resonantes, es suficiente con que dibujes una sola de ellas en la medida que sea razonable.

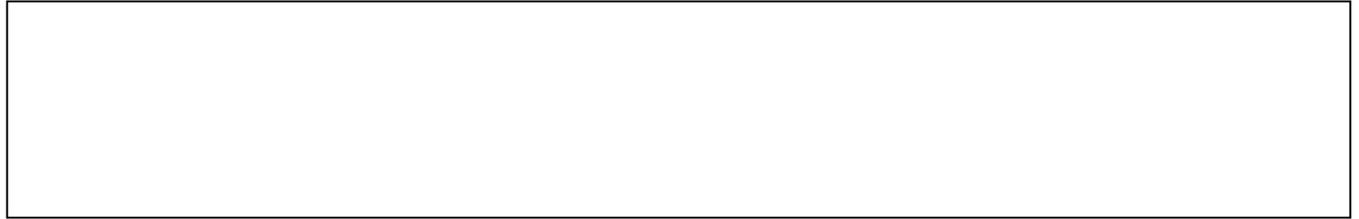
El primer paso en la extracción de boro del bórax es su conversión en ácido bórico y posteriormente en el óxido, tal y como se describe en las siguientes ecuaciones:



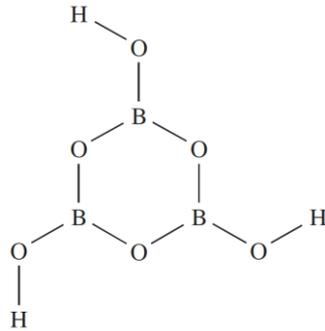
- (c) Balancea las ecuaciones anteriores colocando los coeficientes estequiométricos correspondientes. Si un coeficiente vale "1", escribe explícitamente dicho número.

En caso de que se coloque  $\text{B}_2\text{O}_3$  fundido en presencia de vapor de agua a 1280K, se genera rápidamente el ácido metabórico,  $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ , un líquido transparente.

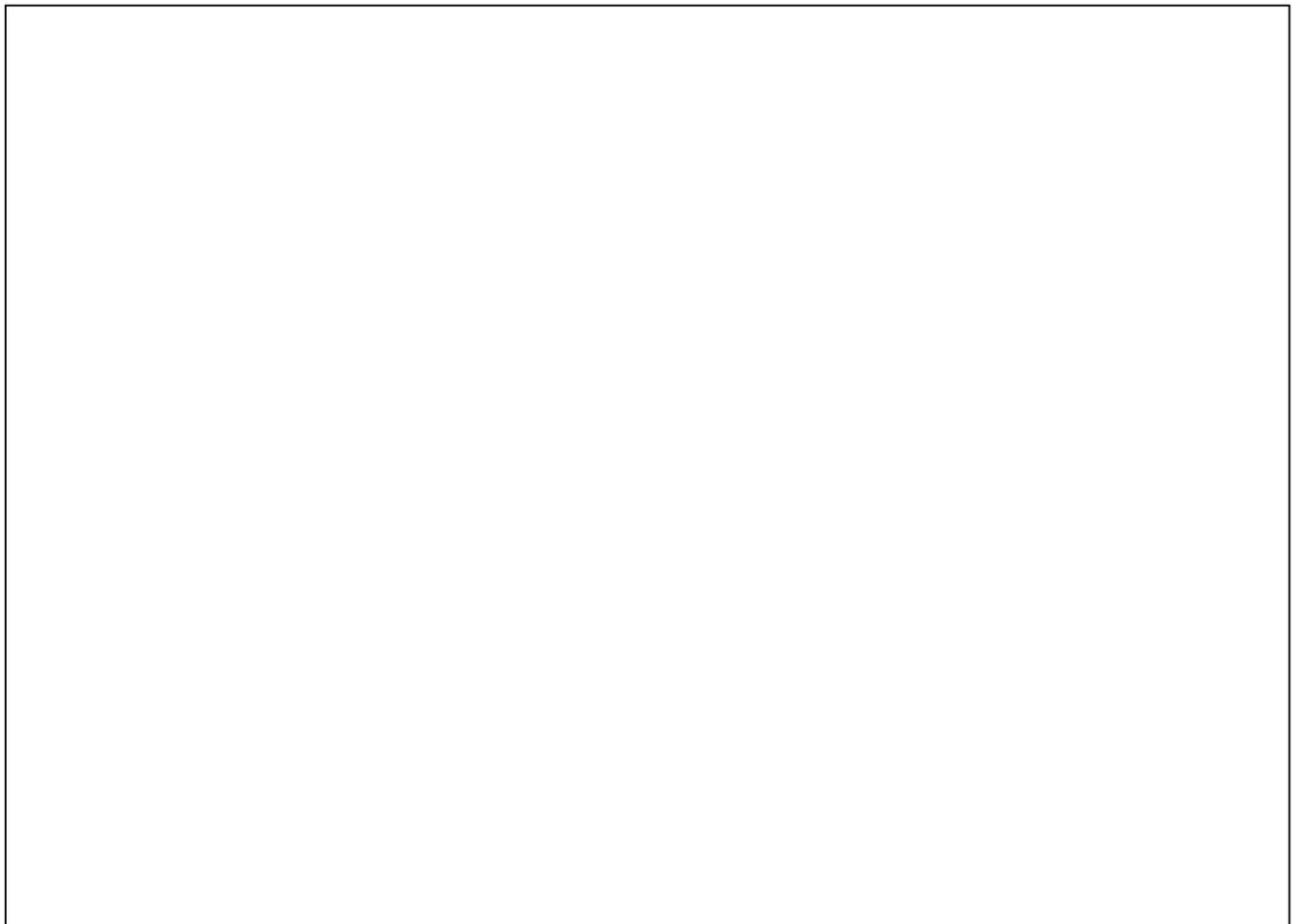
- (d) Describe la obtención de ácido meta-bórico a partir de óxido de boro y agua a altas temperaturas empleando ecuaciones químicas balanceadas.



La conectividad de los átomos en el ácido meta-bórico se presenta a continuación:



(e) Describe la estructura electrónica del ácido meta-bórico empleando la Teoría de Enlace de Valencia.

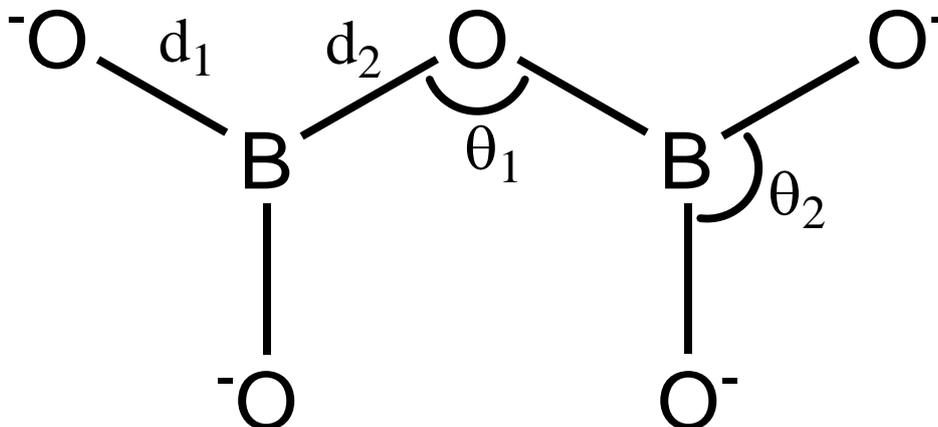


Tanto en solución como dentro de distintos minerales pueden obtenerse una gran cantidad de oxoaniones de boro de diferente molecularidad.



(f) Describe la estructura del anión  $[\text{BO}_3]^{3-}$  empleando estructuras de Lewis.

(g) Dentro del recuadro que se presenta a continuación, está dibujada la conectividad de la especie  $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ . En esta estructura, hay enlaces de 1,36 Å y 1,48 Å. Indica a qué enlace corresponde cada longitud, y estima también los ángulos de enlace solicitados empleando el marco teórico que consideres adecuado.



Valores Numéricos:

$$d_1 = \text{_____} \text{ \AA} ; d_2 = \text{_____} \text{ \AA} ; \theta_1 \approx \text{_____} ^\circ ; \theta_2 \approx \text{_____} ^\circ$$

Marco Teórico Empleado para estimar  $\theta_i = \text{_____}$

(h) Propone una estructura de conectividad razonable para el oxoanión  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$ . Ten en cuenta que en la misma, 4 átomos de boro están en un entorno plano triangular y el quinto está en un entorno tetraédrico.



Por reacción de ácido bórico ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ) con peróxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) en medio básico se genera el perborato sódico, sustancia que posee una masa molar de  $199,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  y que está compuesta únicamente por B, H, O y Na en los siguientes porcentajes:

%H	%O	%B
2,019	64,116	10,832

- (i) Describe la estructura electrónica del anión peróxido empleando Teoría de Orbitales Moleculares. Calcula el orden de enlace para esta molécula



- (j) Determina la fórmula molecular del perborato de sodio, describe la reacción de obtención del mismo descrita anteriormente, y propone una estructura de conectividad razonable para el anión perborato.



Fórmula Molecular del perborato sódico:

\_\_\_\_\_

Reacción de formación de perborato sódico a partir de  $\text{B(OH)}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (medio básico)

\_\_\_\_\_

Conectividad de los átomos dentro del anión perborato:



**Problema 3. (25 Puntos)**

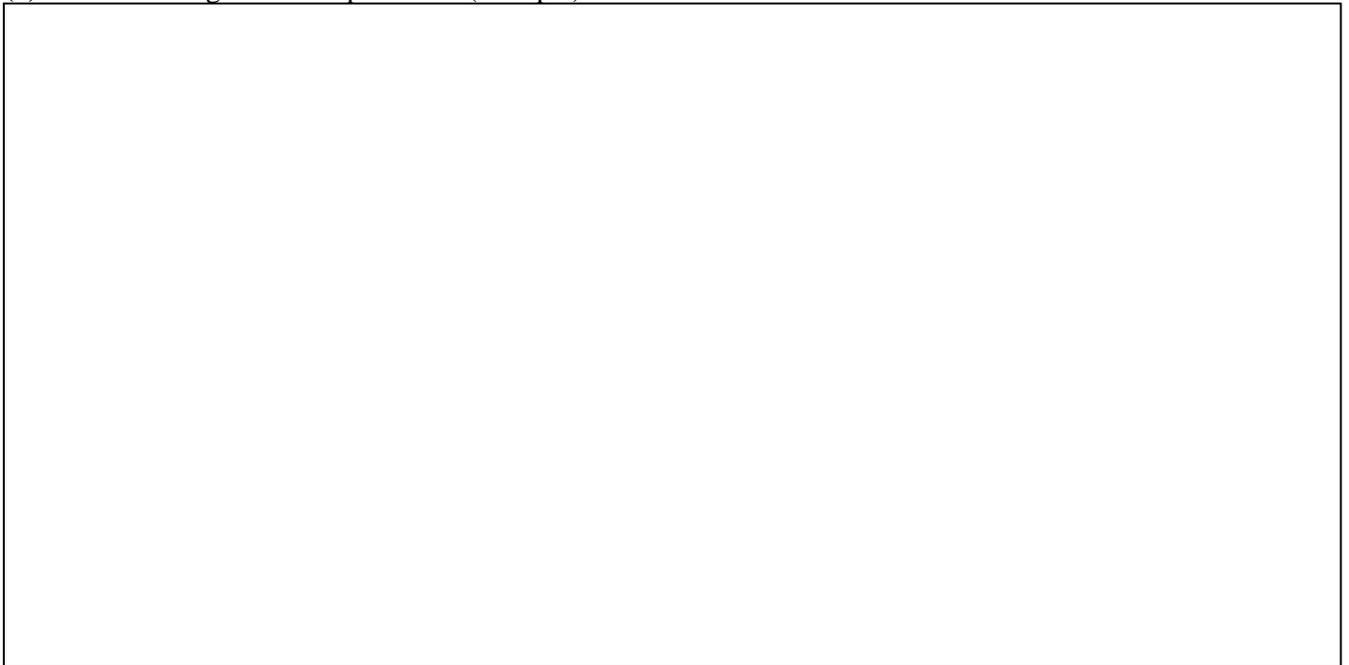
**Parte A**

El arsénico es un elemento natural de la corteza terrestre, ampliamente distribuido en todo el medio ambiente. Está presente en el aire, el agua y la tierra, siendo muy tóxico en su forma inorgánica. La exposición a altos niveles de arsénico inorgánico puede deberse a diversas causas, como el consumo de agua contaminada o a su uso para la preparación de comidas, para el riego de cultivos y para procesos industriales, entre otros. La exposición prolongada al arsénico inorgánico puede causar intoxicación crónica. Los efectos más característicos son la aparición de lesiones cutáneas y cáncer de piel.

Uno de los compuestos inorgánicos más conocidos del arsénico es el ácido arsénico, cuya fórmula molecular es  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . En solución acuosa presenta 3 equilibrios ácido-base, cuyas constantes de acidez valen  $4,9 \times 10^{-3}$ ,  $8,9 \times 10^{-8}$  y  $1,3 \times 10^{-12}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

También se conoce que  $K_w$  vale  $1 \times 10^{-14}$  a la misma temperatura.

**(a)** Grafica el diagrama de especiación ( $\alpha$  vs pH) del ácido arsénico.



**(b)** Indica cuál/es es/son las especies predominantes del arsénico (V) en el agua de consumo, suponiendo que la misma tiene un pH aproximado de 7.



**(c)** Si en una solución regulada a  $\text{pH} = 7,00$  la concentración de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  vale  $3,50 \times 10^{-2} \text{ M}$ , ¿cuál es la fracción de  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ( $\alpha$  de  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) en el equilibrio?



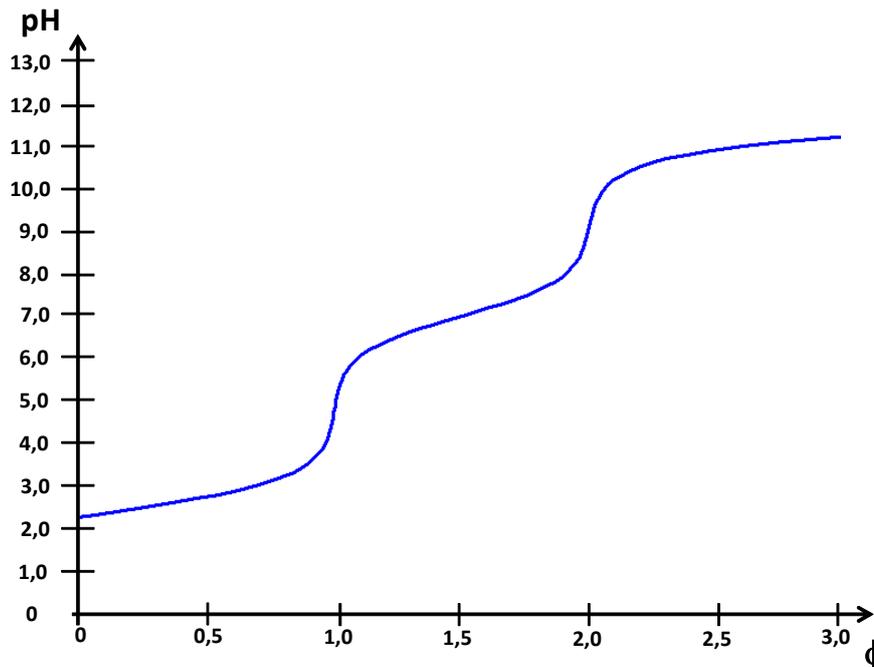
$$\alpha \text{ de HAsO}_4^{2-} = \underline{\hspace{2cm}}$$

(d) Determina la concentración de  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  en el equilibrio en una solución de  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  0,05 M.

$$[\text{H}_3\text{AsO}_4] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$



Al laboratorio en el cual te desempeñas como técnico llega una muestra líquida incolora proveniente de desechos industriales. Te indican que debes informar la concentración de ácido arsénico en dicha muestra, para lo cual decides realizar titulaciones ácido-base utilizando una solución valorada de NaOH como titulante y algún indicador visual de punto final. Te informan, además, que la concentración de ácido arsénico aproximada en dicha muestra es 0,03 M. Un compañero de trabajo te proporciona una curva de titulación ácido-base de una solución de ácido arsénico de concentración 0,01 M, donde la titulación se llevó a cabo con NaOH 0,01 M:



$\phi$  corresponde al grado de avance de la titulación y se define de la siguiente manera:

$$\text{Grado de avance} = \phi = \frac{CV}{C_0V_0}$$

donde  $C$  y  $V$  corresponden a la concentración y al volumen, respectivamente, del titulante (en este caso el NaOH), mientras que  $C_0$  y  $V_0$  corresponden a la concentración y al volumen, respectivamente, de la especie titulada.

(e) En base a la toda la información que te suministraron, decides llevar a cabo la titulación ácido-base de la muestra utilizando fenolftaleína como indicador visual de punto final. Entonces, si utilizas fenolftaleína como indicador visual de punto final ( $pK_a$  fenolftaleína = 8,9 ; rango de viraje = 8,3-10,0), ¿cuál es la equivalencia entre el número de moles,  $n$ , de  $H^+$  provenientes del ácido arsénico y los de  $OH^-$  provenientes del titulante, en el punto final de la titulación?

$$\underline{\hspace{1cm}} n H^+ = \underline{\hspace{1cm}} n OH^-$$



(f) Escribe a continuación cuál es la especie de arsénico predominante en  $\phi = 2$ .

(g) Sabiendo entonces que la concentración aproximada de ácido arsénico en la muestra suministrada es 0,03 M, que cuentas con una bureta de 25,00 mL para realizar la titulación, una pipeta aforada de 10,00 mL para medir con precisión el volumen de la muestra y que vas a utilizar fenolftaleína como indicador visual de punto final, ¿cuál es la concentración aproximada que conviene que tenga la solución titulante de NaOH? Muestra tu razonamiento en el recuadro a continuación.

[NaOH] aproximada = \_\_\_\_\_ M



(h) Si ahora tomas 25,00 mL de la muestra suministrada y la colocas en un erlenmeyer junto con 3 gotas del indicador fenolftaleína, obtienes que el volumen de una solución valorada de NaOH de concentración 0,08 M ( $f = 0,987$ ) que gastas hasta el viraje del indicador es de 17,1 mL. Determina los gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra.

Gramos de ácido arsénico en 100 mL de muestra = \_\_\_\_\_ g / 100 mL

(i) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas en los recuadros correspondientes. Son todas referidas a la titulación ácido base del ácido arsénico.

**i-** En la titulación de ácido arsénico con NaOH de idéntica concentración, el volumen de NaOH consumido hasta el viraje del rojo de metilo ( $pK_a = 5$ ) corresponde a la mitad del consumido hasta el viraje de la fenolftaleína ( $pK_a = 8,9$ ).

**ii-** En  $\phi = 3,0$  la única especie predominante del ácido arsénico es el  $AsO_4^{3-}$ .

**iii-** Para observar 3 saltos en la curva de titulación del ácido arsénico con NaOH se debería utilizar una solución de NaOH muy concentrada, capaz de desprotonar cuantitativamente (99,9 %) al  $HPO_4^{2-}$ .

**iv-** En  $\phi = 1,5$  el pH observado es de aproximadamente 7 ya que en ese punto se ha neutralizado completamente al ácido arsénico.

**v-** Alrededor de  $\phi = 1,5$  el pH no cambia prácticamente con el agregado de NaOH dado que en esa zona la solución tiene una buena capacidad reguladora.

**vi-** En  $\phi = 1,0$  el pH de la solución dentro del erlenmeyer se puede estimar realizando el promedio entre los  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$  del ácido arsénico.




(j) Calcula el pH en  $\phi = 1,3$  si se titulan 25,00 mL de solución de ácido arsénico 0,03 M con NaOH 0,05 M. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

pH = \_\_\_\_\_



**Parte B**

La **cerusita** (conocida como sinónimo del carbonato de plomo (II) o mena blanca de plomo) es un mineral y constituye una de las menas más importantes del elemento plomo. El nombre procede etimológicamente del latín *cerussa* ("plomo blanco"). El mineral nativo cerusita fue mencionado así por el naturalista suizo Conrad von Gesner en el año 1565. Se conoce, además, que la constante del producto de solubilidad,  $K_{ps}$ , del  $PbCO_3$  vale  $7,4 \times 10^{-14}$  y que las constantes de acidez del ácido carbónico valen  $4,46 \times 10^{-7}$  y  $4,69 \times 10^{-11}$ , todas a 25 °C.

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

i- A pH = 13 la solubilidad del  $PbCO_3$  vale  $2,72 \times 10^{-7}$  M.

ii- En una solución saturada de  $PbCO_3$ , donde se cumple que la concentración de  $H^+$  vale  $4,69 \times 10^{-11}$  M, la concentración de  $HCO_3^-$  será idéntica a la de  $CO_3^{2-}$ .

iii- El valor de la solubilidad del  $PbCO_3$  a pH = 10,33 no se ve modificado por el agregado de  $NaHCO_3$  (s) a la solución, siempre con el pH regulado en 10,33.

iv- A pH = 10,33 la solubilidad del  $PbCO_3$  es el doble del valor de la solubilidad calculada despreciando el proceso de hidrólisis del  $CO_3^{2-}$ .

v- En una solución saturada de  $PbCO_3$  regulada a pH = 10,33, la concentración molar de  $Pb^{2+}$  en solución vale el doble de la concentración de  $CO_3^{2-}$ .


(l) Determina a qué pH se cumple que la solubilidad del  $PbCO_3$  es 10 veces del valor que tendría la solubilidad de dicha sal despreciando los procesos de hidrólisis del ion carbonato.

<p>pH = _____</p>
-------------------



(m) A un dado pH se cumple que en una solución saturada de  $\text{PbCO}_3$  la concentración molar del ion  $\text{Pb}^{2+}$  es el triple de la concentración molar del ion  $\text{CO}_3^{2-}$ . Determina la máxima concentración de  $\text{S}^{2-}$  que podrá tener dicha solución para que no se observe la precipitación de  $\text{PbS}$  ( $K_{ps} \text{PbS} = 3 \times 10^{-28}$ ).

$[\text{S}^{2-}]$  máxima = \_\_\_\_\_ M



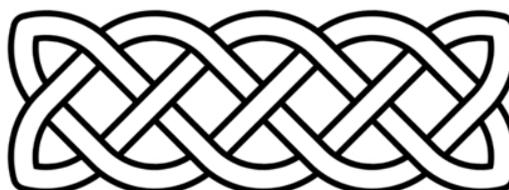
#### Problema 4. (25 Puntos)

##### Parte A

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.

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 ejercicio exploraremos los compuestos químicos utilizados para dar vida y color a esta obra de arte única de la caligrafía e ilustración occidentales.

##### 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. Este compuesto puede encontrarse en la naturaleza formando parte de tres minerales que difieren en su grado de hidratación: la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), 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  $\text{CaSO}_4$  utilizado originalmente ha incorporado agua proveniente de la humedad del ambiente.

Cuando el yeso se calienta por encima de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  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 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  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se registró una presión de 0,570 atm.



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

El pigmento rojo más utilizado en el Libro de Kells es el plomo rojo, que consiste en el óxido  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , y se encuentra en la naturaleza formando el mineral denominado minio. Este compuesto es un óxido mixto, lo cual significa que el plomo se encuentra en dos estados de oxidación. 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. Por este motivo, este pigmento ha caído en desuso.

b) Escribí una ecuación química que represente la reacción del  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  con  $\text{H}^+$ .

#### El amarillo dorado de los Reyes

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  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Además de su uso ancestral como pigmento amarillo dorado, el  $\text{As}_2\text{S}_3$  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  $\text{As}_2\text{S}_3$  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:

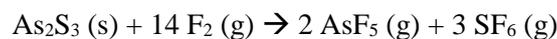


c) ¿Cuánta energía en forma de calor se necesita para que una mezcla formada por 2 moles de As y 3 moles de S que se encuentra inicialmente a 25 °C alcance la temperatura necesaria (390 °C) para poder iniciar la reacción a presión atmosférica? Expresá el resultado en kJ.

Datos:

	Punto de fusión normal	Entalpía de fusión estándar	Cp del sólido	Cp del líquido
As	817,0 °C	–	24,6 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	–
S	115,2 °C	1,73 kJ mol <sup>-1</sup>	23,5 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	37,9 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

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<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 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.

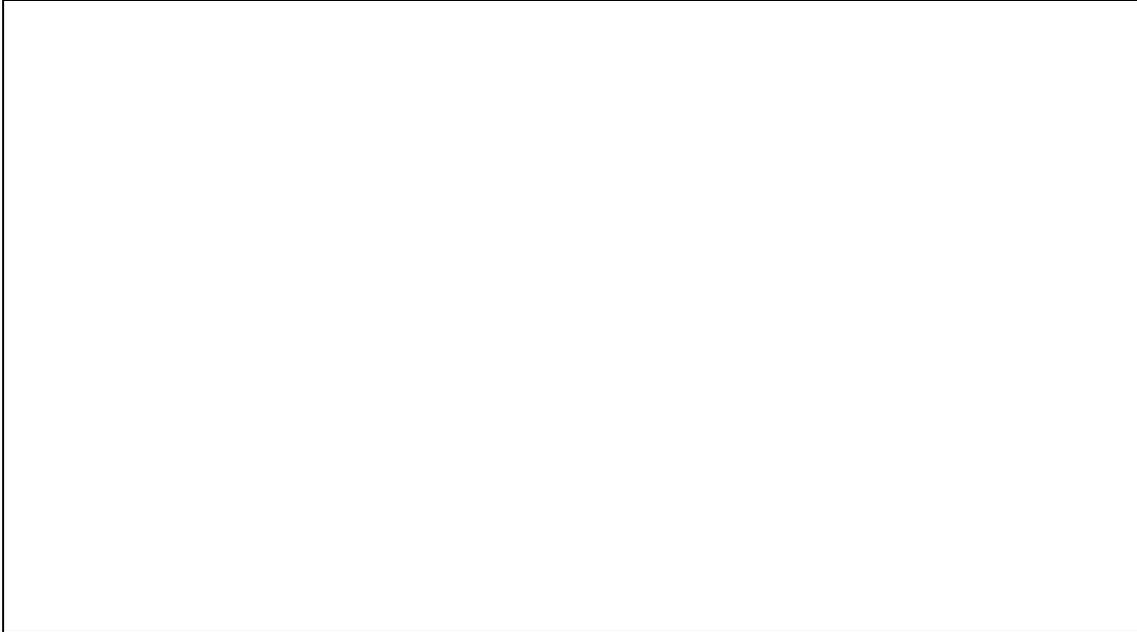
d) El ΔH° de la reacción anterior resultó ser –6066,3 kJ mol<sup>-1</sup> a 25 °C ¿Cuánto vale ΔH° (formación, 25 °C, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, s)? Expresá el resultado en kJ mol<sup>-1</sup>.



Datos:

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

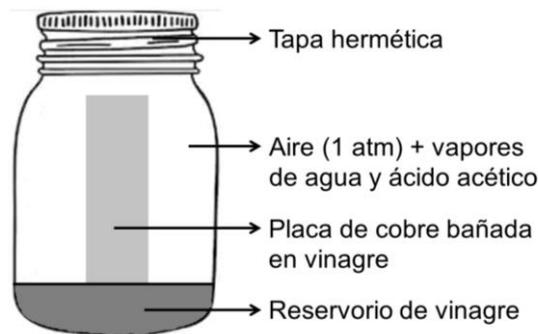
$$\Delta H^\circ (\text{formación, } 25^\circ\text{C, SF}_6, \text{g}) = -1220,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



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) ( $\text{CuC}_2\text{O}_4$ ) en zonas de este color. El  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  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 preparar 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 ( $60 - 70^\circ\text{C}$ ). Luego se colocaron en un frasco sellado, provisto de un reservorio de vinagre en el fondo, como se indica en la figura:



e) El  $\text{O}_2$  del aire se disuelve en el vinagre del reservorio y en la película que baña a las placas de cobre. Calculá la concentración de  $\text{O}_2$  en el vinagre. Expresá el resultado en  $\text{mol L}^{-1}$ . Considerá que el frasco contiene aire de composición 21 %  $\text{O}_2$  y 79 %  $\text{N}_2$  en moles, a 1 atm de presión.



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

f) Marcá con una X la/s opción/opciones que consideres correcta/s con respecto a la cantidad de  $\text{N}_2$  disuelto en vinagre comparada con la de  $\text{O}_2$ :

Habrá disuelto más $\text{N}_2$ que $\text{O}_2$ porque en el aire la presión de $\text{N}_2$ es mayor que la presión de $\text{O}_2$ .	
Habrá disuelto más $\text{N}_2$ que $\text{O}_2$ porque la $k_H$ para el $\text{N}_2$ es mayor que para el $\text{O}_2$ , 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 $\text{N}_2$ que $\text{O}_2$ porque en el aire la presión de $\text{N}_2$ es menor que la presión de $\text{O}_2$ .	
Habrá disuelto menos $\text{N}_2$ que $\text{O}_2$ porque la $k_H$ para el $\text{N}_2$ es menor que para el $\text{O}_2$ , 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 $k_H$ ( $\text{N}_2$ en vinagre).	

Pasado un mes, las placas de cobre estaban recubiertas por un polvillo verdoso que puede ser raspado y usado 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. La fórmula de este compuesto puede representarse como  $\text{Cu}(\text{CH}_3 - \text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

g) Escribí la ecuación química que representa la reacción global de preparación del verdigris.

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, 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):

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



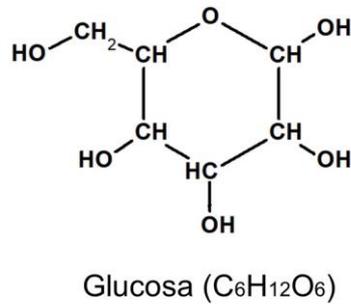
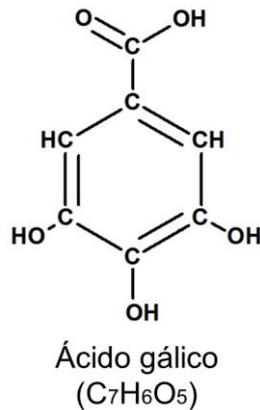
h) Calculá la presión total (expresá tu resultado en torr) y las fracciones molares de: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, agua y ácido acético en el gas contenido en el frasco a 25 °C. Considerá que el vinagre es una solución 5 % en masa de ácido acético en agua.

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

Notas: Tené en cuenta que el frasco es hermético, es decir que, una vez cerrado con aire (21 % en O<sub>2</sub> y 79 % N<sub>2</sub> en moles a 1 atm de presión) y vapores, ningún gas escapa mientras dura el experimento. Para este cálculo considerá que ni el N<sub>2</sub> ni el O<sub>2</sub> se disuelven en el vinagre, es decir, que estos dos compuestos se encuentran exclusivamente en fase gaseosa.

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 galotaninos, sales de hierro, y goma arábiga. Los galotaninos se extraen de unas estructuras vegetales presentes en el roble denominadas “agallas”. Contienen como unidad estructural al ácido gálico (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>), y a la glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>).



Los galotaninos se pueden formar a partir de reacciones de condensación de estas dos moléculas. El galotanino más sencillo es la la monogaloil glucosa, que se forma por reacción de una molécula de cada reactivo.

i) Escribí una ecuación química balanceada para la reacción de condensación que permite obtener la pentagaloil glucosa, el galotanino más abundante en las agallas de roble. Este compuesto contiene 5 unidades de ácido gálico.

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 galotaninos de las agallas y concentrar la solución para obtener un Extracto vegetal:

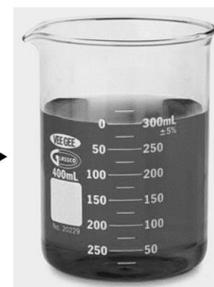


Agallas de roble

1) Romper  
2) Remojar

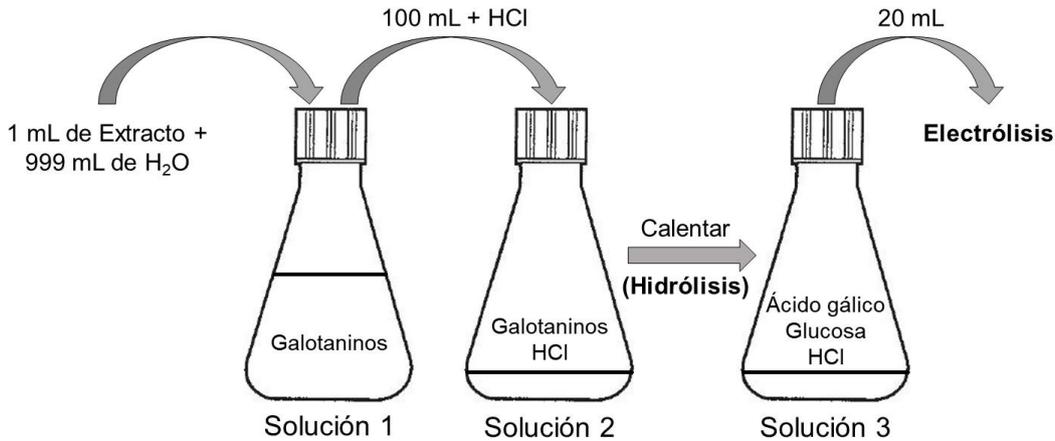


3) Concentrar  
4) Filtrar



Extracto

Dado que los galotaninos 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 la hidrólisis total de los galotaninos del extracto y, posteriormente, determinar el contenido de ácido gálico total mediante una electrólisis. El método se representa en el siguiente esquema:

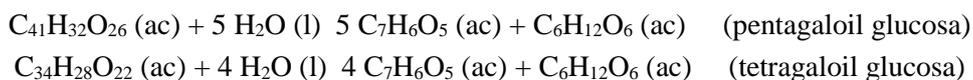


La hidrólisis requiere de medio fuertemente ácido y la electrólisis de altas concentraciones de  $\text{Cl}^-$ . Por lo tanto, se tomó 1 mL del extracto y se diluyó 1000 veces, agregando agua (solución 1). De esta solución se tomaron 100 mL y se agregó ácido clorhídrico concentrado (la cantidad agregada es muy pequeña y no modifica el volumen de la solución 2). Luego, la solución 2 se calentó hasta 80 °C durante 24 horas para asegurar la hidrólisis total de todos los galotáninos 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  $\text{Cl}^-$  presente en la solución se oxida a ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ). A su vez, el  $\text{HOCl}$  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 ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ ) a una quinona,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5$ .

j) Escribí la hemirreacción de obtención de  $\text{HOCl}$  a partir de  $\text{Cl}^-$ , la hemirreacción de oxidación de  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$  a  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5$ , y la reacción global que representa la determinación redox.

Los dos componentes de los galotáninos de las agallas de roble son la pentagaloiil glucosa y la tetragaloil glucosa, cuyas reacciones de hidrólisis son, respectivamente:



El protocolo desarrollado es el siguiente:

“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 el extracto vegetal.”



Luego se tomaron 20 mL de la solución 3, y se requirió una corriente de 0,010 A durante 106 segundos para completar la reacción.

k) Calculá el contenido de cada uno de los dos galotaninos en las agallas de roble. Expresá el resultado como porcentaje en masa. Tené en cuenta que en las agallas de roble utilizadas para obtener el extracto, el 47 % en masa consiste en galotaninos, y que se sabe que los procesos de extracción son muy eficientes, por lo que se puede suponer que se logra extraer la totalidad de los galotaninos de las agallas.

Datos: la densidad del agua a 25 °C es 0,9971 g cm<sup>-3</sup>. Como las soluciones son diluidas, se puede considerar como aproximación que su densidad es igual a la del agua.

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<sub>4</sub> • 7 H<sub>2</sub>O, 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 de coordinación que forman los galotaninos con el hierro. Al agregar Fe<sup>2+</sup> al extracto vegetal, se producen reacciones en las que el ion hierro(II)



se une a los galotaninos a través de dos  $\text{O}^-$  de cada ácido gálico, provenientes de la desprotonación de los grupos  $\text{-OH}$  del mismo. En estos compuestos, los iones  $\text{Fe(II)}$  se encuentran en un entorno octaédrico.

l) ¿A cuántas moléculas de galotanino distintas puede estar unido como máximo un ion  $\text{Fe(II)}$ ?

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

Como a su vez cada molécula de galotanino puede unirse a muchos átomos de  $\text{Fe}$ , se forman compuestos muy grandes y complejos, con muchísimos átomos de  $\text{Fe}$  en su estructura. El  $\text{O}_2$  del aire oxida el  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Fe(III)}$  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 galotaninos, se libera  $\text{H}^+$  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 ejercicio.

### 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:

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/>

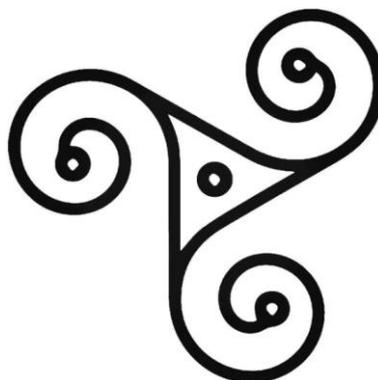
<https://travelingscriptorium.library.yale.edu/2013/03/21/iron-gall-ink/>

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](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>

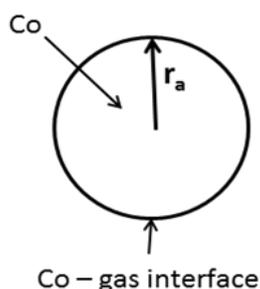


### Parte B

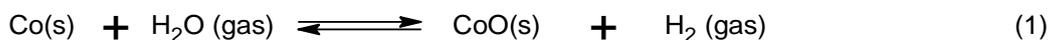
Los metales del subgrupo del hierro son buenos catalizadores para la hidrogenación del CO (reacción de Fischer-Tropsch):



El catalizador (por ejemplo, cobalto) se suele utilizar en forma de partículas sólidas de muy pequeño tamaño (nanopartículas) con estructura esférica:



En la figura se muestra el radio de la partícula esférica ( $r_a$ ) y la interfaz Cobalto – gas, donde ocurre la reacción. Por otro lado, también puede ocurrir la siguiente reacción colateral (que es no deseada ya que ocurre la oxidación del Cobalto y por lo tanto representa una pérdida irreversible de masa de catalizador):

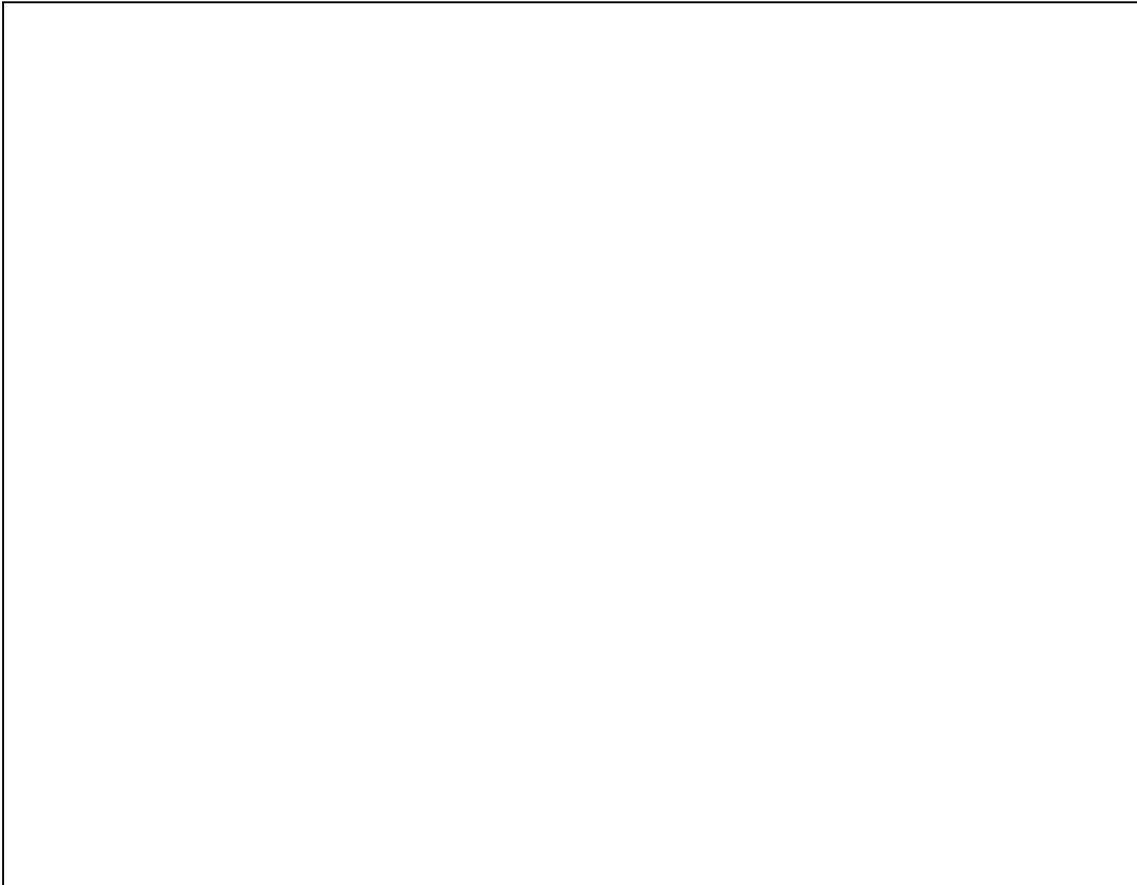


La ventaja de usar el catalizador en forma de partículas muy pequeñas es que esto aumenta significativamente la actividad catalítica respecto de usar el material que no se encuentra finamente particulado. Por otro lado, el óxido de cobalto que se genera en la reacción (1) no se encuentra en forma de nanopartículas sino como material *bulk* (el término inglés *bulk* refiere a partículas de tamaño tal que sus propiedades no son afectadas significativamente por efectos superficiales, a diferencia de lo que ocurre con las nanopartículas).

n) Calcule la energía de Gibbs estándar,  $\Delta_r G^0(1)$  y la constante de equilibrio de la reacción (1), a  $T = 500 \text{ K}$ .

Datos:

Sustancia	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta_f G_{500}^0 / \text{kJ mol}^{-1}$
Co (s)	8,90	
CoO (s)	5,68	-198,4
H <sub>2</sub> O (gas)		-219,1

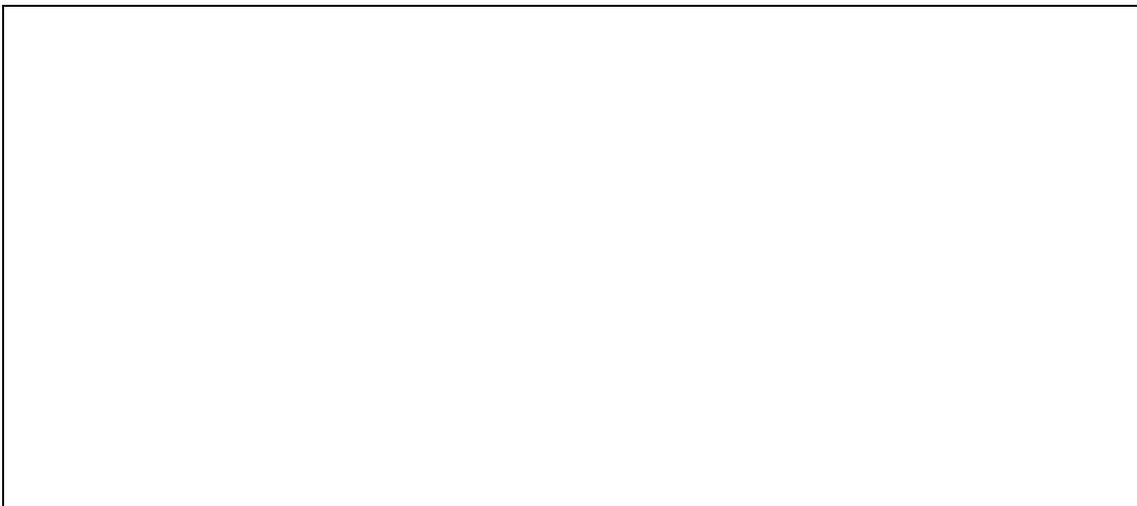


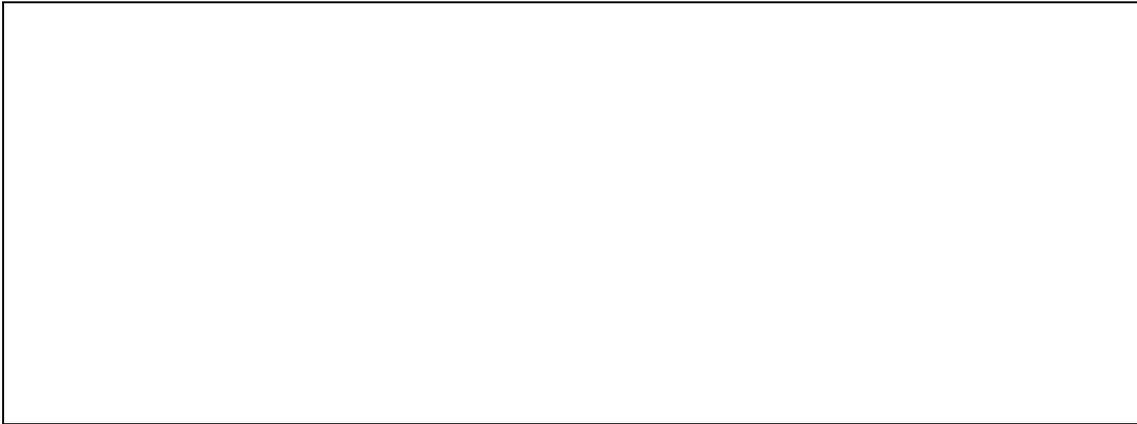
Ahora veamos cómo el hecho de que el Cobalto se use en forma de nanopartículas afecta el equilibrio de la reacción colateral (1). Se puede representar esto mediante la siguiente ecuación:

Energía de Gibbs de una reacción que involucra nanopartículas:  $G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$

$G^0(\text{bulk})$  es la energía libre de la reacción en ausencia de nanopartículas de Cobalto.  $\sigma$  es la tensión superficial y  $V$  es el volumen molar del Cobalto.

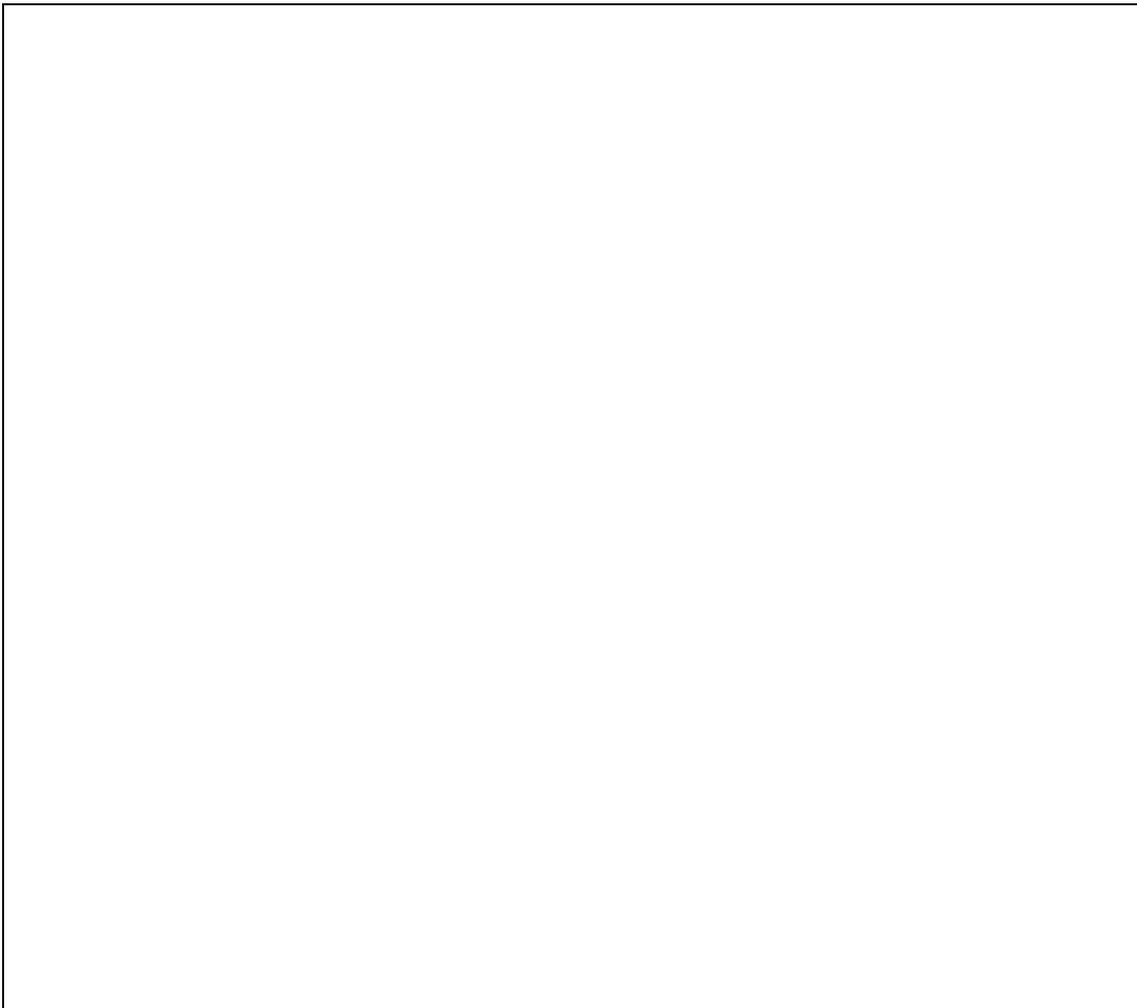
o) Sabiendo que la tensión superficial de la interfase Co-gas es  $0,16 \text{ J/m}^2$  y que el CoO forma exclusivamente fases *bulk*, calcúlala constante de equilibrio de la reacción (1) cuando el catalizador de Cobalto está disperso en forma de partículas esféricas de radio: (i)  $10^{-8} \text{ m}$  (ii)  $10^{-9} \text{ m}$ .





Se introdujo la mezcla de gases que participa en la reacción de Fischer-Tropsch ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) en un reactor con catalizador de cobalto. La presión total es  $p = 1$  bar, la temperatura es  $T = 500$  K, y la fracción molar de hidrógeno (expresado en %) en la mezcla es 0,15%.

p) ¿Cuál es la mínima fracción molar (expresada en %) de agua en la mezcla gaseosa, para que ocurra la reacción de oxidación espontánea del catalizador (indeseada), de manera que pueda aparecer  $\text{CoO}$  sólido (*bulk*) en el sistema? Suponé que el catalizador de cobalto se encuentra: (i) sólido en partículas grandes (*bulk*) (ii) como nanopartículas esféricas de radio  $r_a = 1$  nm.





q) ¿Cómo protegerías las nanopartículas de Co de la oxidación espontánea con formación de CoO sólido (bulk), a temperatura constante, y relación constante de las presiones  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  ?:

- aumentaría  $r_a$
- disminuiría  $r_a$
- un cambio en  $r_a$  no tendría ningún efecto