



**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. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus razonamientos en los recuadros.

**Ejercicio 1 (25 Puntos)**

*Parte I*

A continuación se presenta una tabla que contiene los óxidos de una gran cantidad de elementos de la tabla periódica, y se indica cómo varía el comportamiento ácido base de los mismos al moverse a lo largo de los grupos y los períodos de la tabla.

aumento del carácter ácido  $\longrightarrow$

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{BeO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$		
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_4\text{O}_{10}$	$\text{SO}_3$	$\text{Cl}_2\text{O}_7$
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5$	$\text{SeO}_3$	$\text{Br}_2\text{O}_7$
	$\text{Rb}_2\text{O}$	$\text{SrO}$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{SnO}_2$	$\text{Sb}_2\text{O}_5$	$\text{TeO}_3$	$\text{I}_2\text{O}_7$
	$\text{Cs}_2\text{O}$	$\text{BaO}$	$\text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{PbO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\text{PoO}_3$	$\text{At}_2\text{O}_7$

↑ aumento del carácter básico

(a) Explica por qué los óxidos varían su acidez/basicidad en las direcciones indicadas en la tabla anterior.



Se define la energía reticular como la energía necesaria para formar un sólido a partir de los iones que lo componen en fase gaseosa, como se ejemplifica a continuación para el  $\text{TiO}_2$ :



La energía reticular representa una magnitud exotérmica, y su valor absoluto está directamente vinculado con la energía asociada a formar todas las interacciones (electrostáticas y covalentes) presentes dentro del sólido, ya que los reactivos están fase gaseosa, en donde, bajo la aproximación de gases ideales, no hay ningún tipo de interacción.

La **contribución iónica** a la  $U^{\text{ret}}$  puede estimarse empleando el modelo de Born- Landé, según el cual la interacción entre los iones dentro del sólido es puramente electrostática y considera a los mismos esferas rígidas de carga fija. La ecuación asociada a este modelo es la siguiente:

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

Aquí,  $N$  es el número de Avogadro,  $A$  es la llamada Constante de Madelung ( $A = 2,408$  para el  $\text{TiO}_2$ ),  $z^+$  y  $z^-$  son las cargas del catión y del anión respectivamente (por ejemplo para  $\text{PbCl}_2$ ,  $z^+ = 2$  y  $z^- = -1$ ),  $e$  es la carga del electrón ( $e=1,609 \times 10^{-19}$  C),  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $\epsilon_0 = 8,8541 \times 10^{-12}$  C<sup>2</sup>J<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>),  $n$  es el llamado exponente de Born ( $n = 7$  para los sólidos que estudiaremos en este ejercicio), y  $r^+$  y  $r^-$  son los radios iónicos del catión y el anión respectivamente.

(b) Calcula la contribución covalente a la energía reticular en el  $\text{TiO}_2$  sabiendo que el valor experimental de la misma es  $U^{\text{ret}}(\text{TiO}_2) = -12.000$  kJ.mol<sup>-1</sup> y que  $r(\text{Ti}^{4+})=0,65$  Å y  $r(\text{O}^{2-})=1,40$  Å. Nota: 1 Å = 10<sup>-10</sup> m

Contribución covalente a  $U^{\text{ret}}$ : \_\_\_\_\_ kJ.mol<sup>-1</sup>



- (c) ¿Consideras que el valor obtenido es significativo? Compáralo con valores energéticos que conozcas. Si no pudiste resolver el ítem anterior asume que el 10% de la  $U^{\text{ret}}$  corresponde a la contribución covalente.

En sistemas con baja contribución covalente, como es el caso del  $\text{Na}_2\text{O}$ , la energía reticular calculada por el modelo de Born-Landé puede usarse como una buena aproximación al valor experimental de  $U^{\text{ret}}$  (contribución covalente despreciable), y de ese modo mediante  $U_{BL}^{\text{ret}}$  pueden calcularse otras magnitudes termodinámicas a través de la Ley de Hess.

- (d) Estima la entalpía de sublimación del sodio ( $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})$ ) empleando los siguientes datos:  $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}(\text{s})) = -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $EI(\text{Na}) = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; Afinidad Electrónica( $\text{O}/\text{O}^{2-}$ ) =  $657 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{enlace}}(\text{O}_2) = 498 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $r(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ ,  $A$  (Constante de Madelung) = 2,519 para  $\text{Na}_2\text{O}$ .



28<sup>o</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 3 ENTRENADOS  
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}):$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(e) Si esta magnitud ( $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})$ ) se estima mediante un procedimiento análogo pero a partir de datos para  $\text{Na}_2\text{S}$  (sulfuro de sodio) se obtiene  $\Delta H_{\text{subl}} = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Consideras que este valor representa una mejor o una peor estimación que la realizada a partir del  $\text{Na}_2\text{O}$ ? En este caso, la entalpía reticular también se estima en base al modelo de Born-Landé, y los datos bibliográficos de las otras magnitudes son igual de confiables que en el ítem anterior. Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. El estimado será peor y la energía de sublimación calculada será mayor a la experimental.
- ii. El estimado será mejor y la energía de sublimación calculada será mayor a la experimental.
- iii. El estimado será peor y la energía de sublimación calculada será menor a la experimental.
- iv. El estimado será mejor y la energía de sublimación calculada será menor a la experimental.
- v. El estimado será igual de confiable.

### Parte II

Es común que para soluciones acuosas se hable de un “límite superior a la fuerza ácida”, correspondiente a la acidez del  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Sin embargo, este límite no es absoluto, y es posible obtener medios ácidos que son tan fuertes que generalmente son llamados “superácidos”. Una forma de formar un superácido es cambiar los átomos periféricos de un oxoácido fuerte como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para aumentar la acidez del mismo.

A modo de ejemplo, si se reemplaza uno de los grupos  $-\text{OH}$  en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por un átomo de flúor, la molécula resultante  $\text{HSO}_3\text{F}$  es un ácido aún más fuerte.

(a) Describe la estructura electrónica del  $\text{HSO}_3\text{F}$  empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



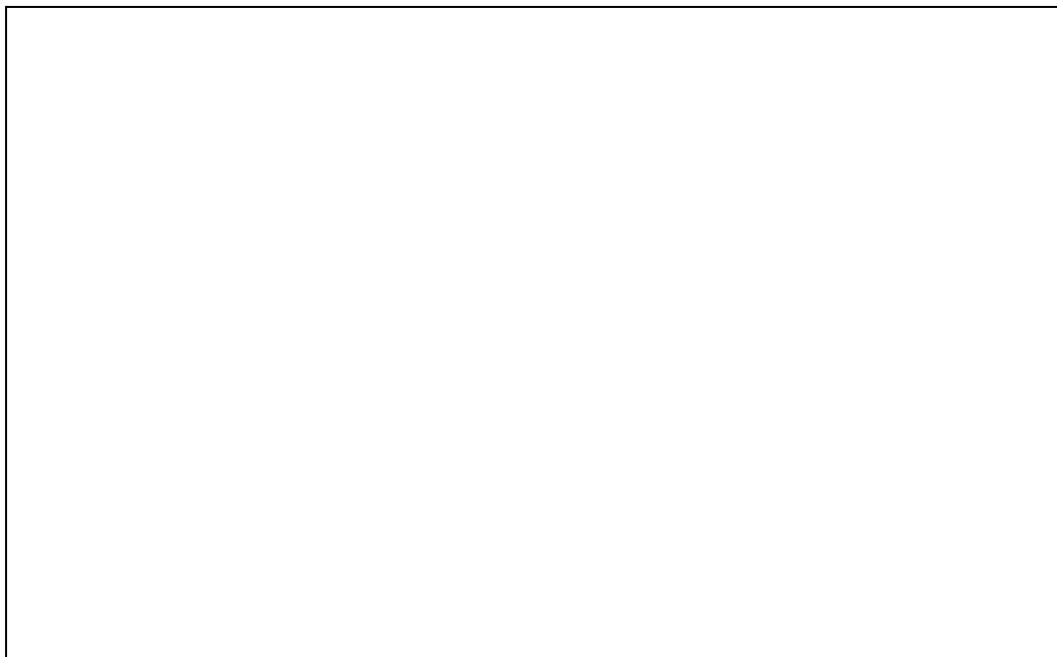
El comportamiento de los superácidos representa un área de estudio muy importante para sistemas no acuosos.

Un medio de estas características que se utiliza comúnmente se obtiene mezclando  $\text{SbF}_5$  con  $\text{HSO}_3\text{F}$ . Cuando el ácido de Lewis  $\text{SbF}_5$  se agrega sobre una solución de  $\text{HSO}_3\text{F}$ , el mismo acepta un par de electrones (probablemente de uno de los átomos de oxígeno), lo cual aumenta el efecto inductivo (polariza el enlace) del enlace OH aún más de lo que se encuentra polarizado en el  $\text{HOSO}_2\text{F}$  sólo. El resultado es que la mezcla  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  genera un medio más ácido que el  $\text{HSO}_3\text{F}$  sólo, y la interacción entre estos dos componentes puede representarse mediante la siguiente ecuación:



A esta mezcla se la conoce como el “ácido mágico”, ya que el medio ácido tan fuerte fuera de fase acuosa permite hacer reacciones auténticamente increíbles.

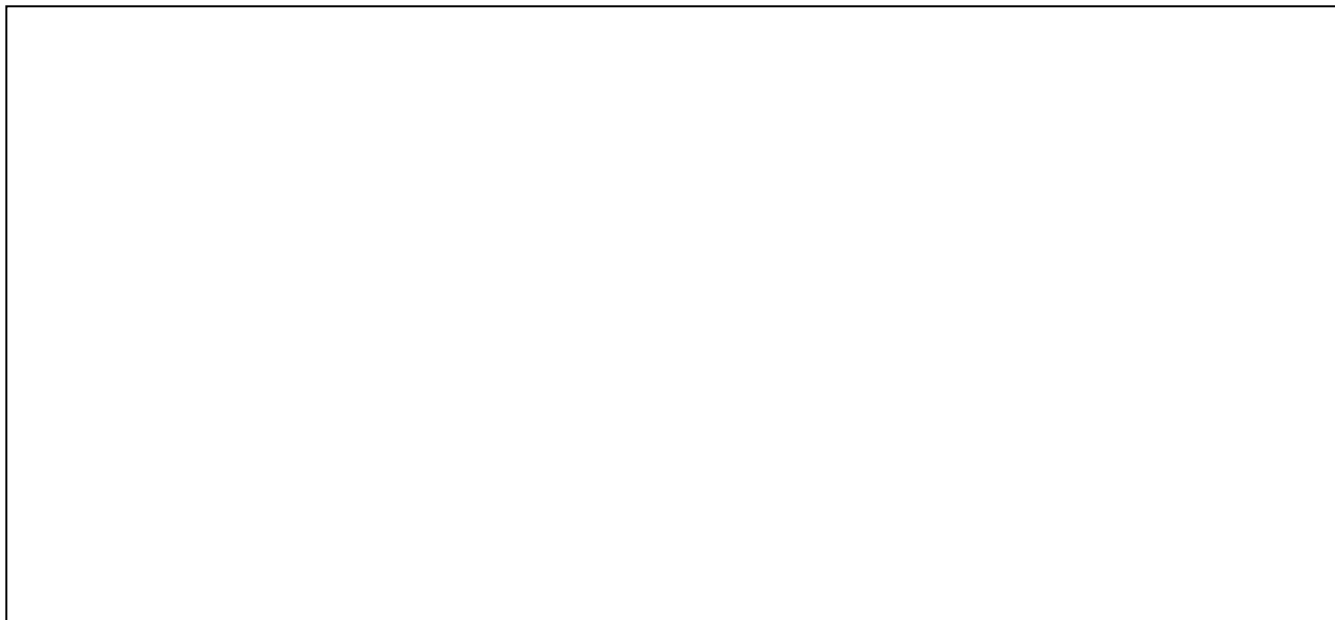
(b) Determina la estructura electrónica del anión  $\text{F}_5\text{SbOSO}_2\text{F}^-$  empleando estructuras de Lewis.



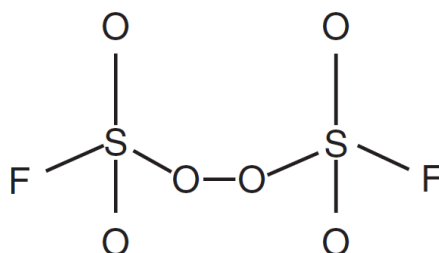
En el medio generado por esta mezcla mágica, pueden suceder otras reacciones con diferente estequiometría, como puede ser:



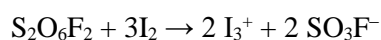
(c) Describe la estructura electrónica de la especie  $(\text{SbF}_5)_2\text{O}_2\text{SOF}^-$  empleando estructuras de Lewis.



Los superácidos se emplean como medios para realizar reacciones que involucran oxidantes extremadamente fuertes cuyo uso está prohibido en solución acuosa (oxidan al solvente y liberan  $\text{O}_2$ ), como el  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ , peroxidisulfuril-difluoruro, especie con la siguiente conectividad:

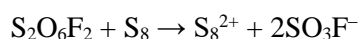


Empleando este oxidante en un medio mágico, pueden realizarse reacciones extrañas como la oxidación de Iodo a cationes poliatómicos:



(d) Describe la estructura electrónica del catión  $\text{I}_3^+$  empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.

Otro ejemplo de formación de cationes poliatómicos involucra la oxidación de azufre a  $\text{S}_8^{2+}$ , según:

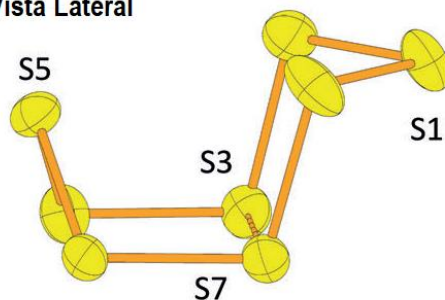


La molécula de  $\text{S}_8^{2+}$  ha sido aislada y se ha caracterizado mediante técnicas experimentales que permiten determinar distancias y ángulos de enlace. Los resultados se resumen en la siguiente figura (los valores de distancia están en pm =  $10^{-12}$  m)

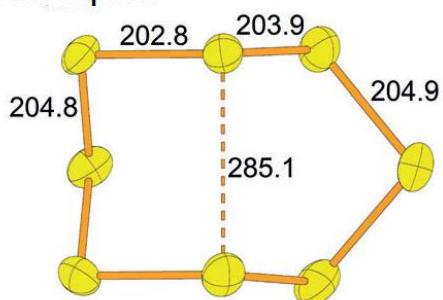




Vista Lateral



Vista Superior



- (e) Describe la estructura electrónica del catión  $S_8^{2+}$  empleando estructuras de Lewis que sean consistente con los resultados experimentales.

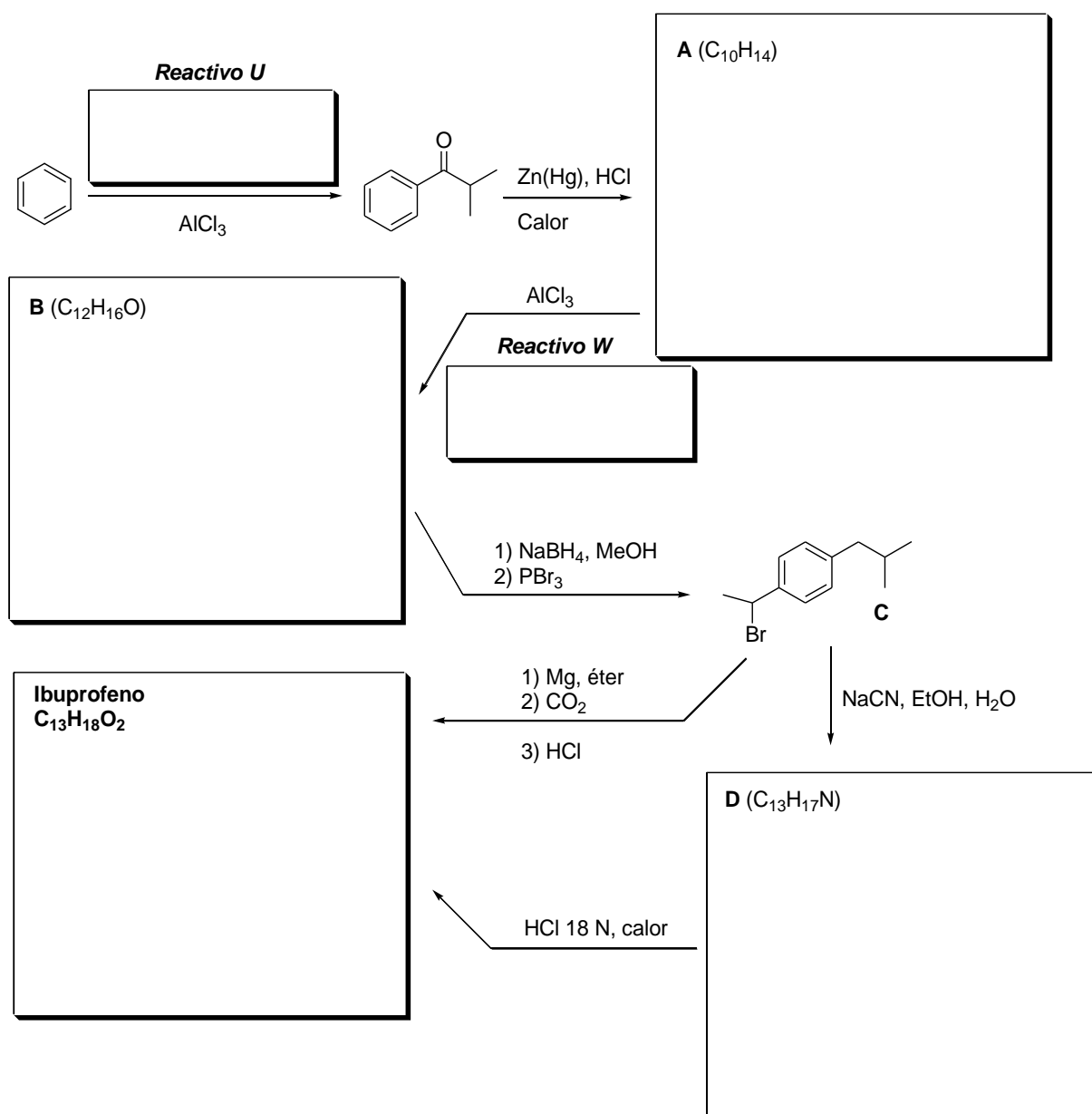


### Ejercicio 2

#### Parte 1

Los compuestos orgánicos con actividad óptica son muy importantes en nuestra vida cotidiana ya que estamos constituidos por compuestos quirales. Es sabido que determinado enantiómero presentará actividad farmacológica y su correspondiente enantiómero no la presentará o bien puede ocurrir que presente efectos adversos.

El Ibuprofeno es un fármaco que se vende sin receta y su propiedad farmacológica es analgésico y antiinflamatorio. A continuación se presenta una ruta sintética para preparar Ibuprofeno.





- (a) Dibuje las estructuras de los intermediarios **A**, **B** y **D** en los correspondientes recuadros.
- (b) Dibuje las estructuras de los *Reactivos U* y *W* en los correspondientes recuadros.
- (c) El compuesto **C** se obtiene como una mezcla racémica. Para ello, vamos a justificar este hecho experimental indicando si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I). Escribe las letras C e I en los correspondientes recuadros.

(i) Se obtiene una mezcla racémica por que el  $\text{NaBH}_4$  es un reactivo estereoespecífico.

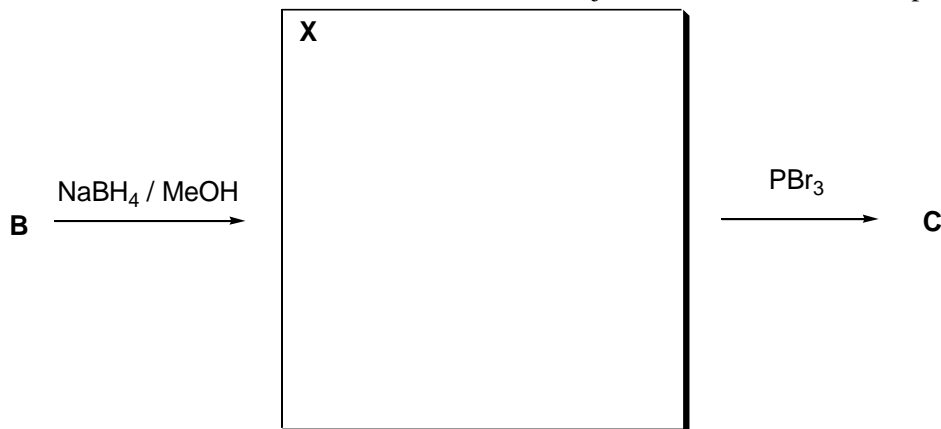
(ii) Se obtiene una mezcla racémica por que el  $\text{NaBH}_4$  puede atacar al compuesto **B** por ambas caras.

(iii) Debido a que el  $\text{NaBH}_4$  ataca al compuesto **B** por ambas caras, el  $\text{PBr}_3$  reaccionará de igual manera con ambos enantiómeros.

(iv) Si la reacción de reducción se llevara a cabo en presencia de un inductor quiral, se obtendría un sólo enantiómero de los dos posibles.

(v) El compuesto **C** no presenta un centro estereogénico.

- (d) En la transformación de **B** a **C** se forma un intermediario **X**. Dibuja la estructura en el correspondiente recuadro.



- (e) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción que ocurre cuando se hace reaccionar **X** con  $\text{PBr}_3$  en el correspondiente recuadro.



(f) ¿Cuál es el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **C** a **D**? Marca con una cruz la respuesta que consideres correcta en los correspondientes recuadros.

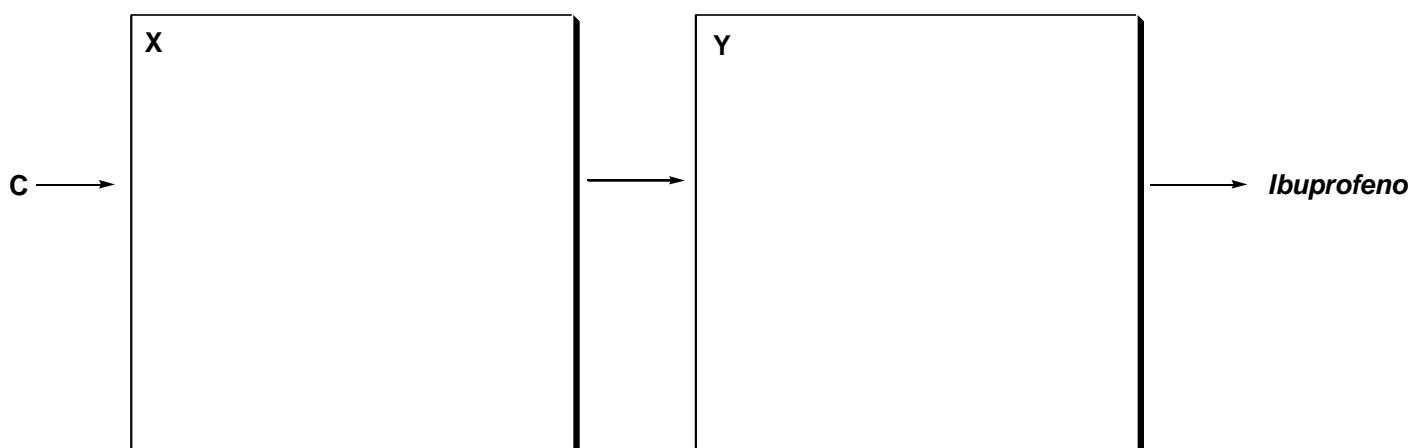
$S_N1$

$S_N2$

$E_2$

$E_1$

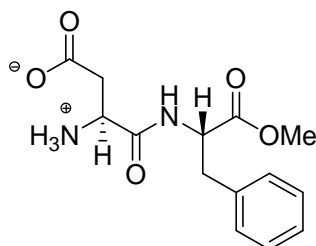
(g) En la transformación de **C** a *Ibuprofeno* se forman dos intermediarios **Y** y **Z**. Dibuja las estructuras de dichos intermediarios en los correspondientes recuadros.



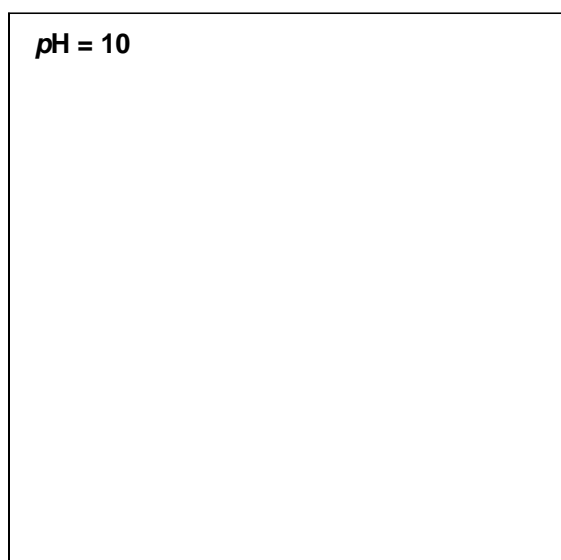
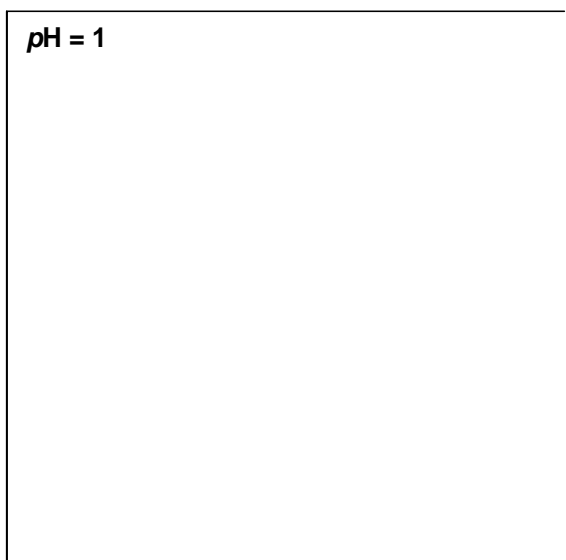


Parte II

El Nutrasweet<sup>MR</sup> es uno de los edulcorantes más utilizados en estos momentos a nivel mundial. Como se muestra en la figura, el Nutrasweet<sup>MR</sup> es un dipéptido compuesto por dos aminoácidos diferentes.

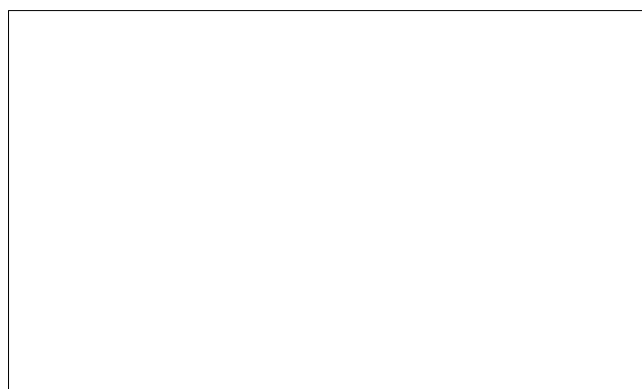


Dibuja las estructuras de Nutrasweet<sup>MR</sup> a pH = 1 y a pH = 10 en los correspondientes recuadros.



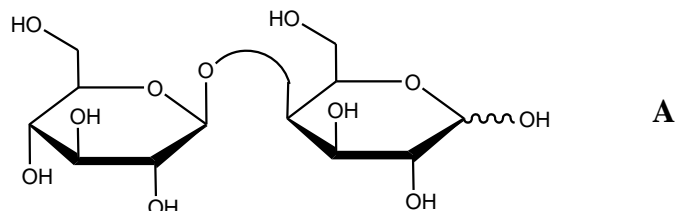
Parte III

(a) Dibuja la estructura del metil glicósido de la  $\alpha$ -D-Glucosa en proyección de Haworth en el correspondiente recuadro.





(b) Se cuenta con el siguiente hidrato de carbono,



Indica si las siguientes afirmaciones son correctas o incorrectas escribiendo las letras **C** o **I** en los recuadros.

(i) El compuesto **A** es un trisacárido.

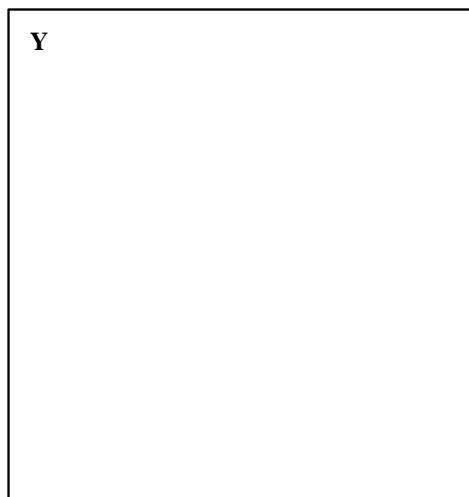
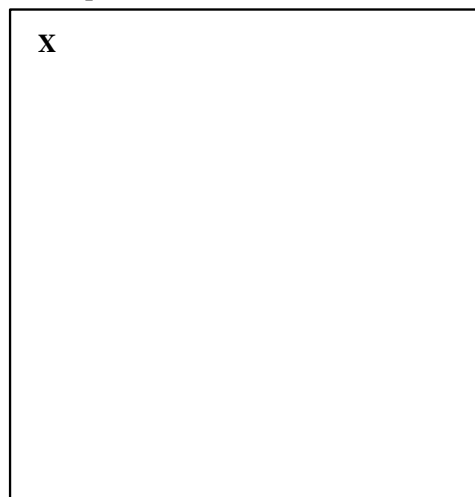
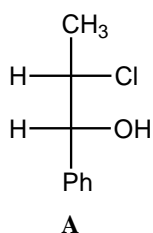
(ii) El compuesto **A** es un azúcar reductor y por eso mutarrota en una solución acuosa.

(iii) El compuesto **A** reduce una solución de  $\text{AgNO}_3$  dando un precipitado de  $\text{Ag}^\circ$ .

(iv) El compuesto **A** consume 3 moles de  $\text{NaIO}_4$ .

(v) El compuesto **A** no reacciona con una solución de  $\text{Br}_2$  en agua.

**Parte 4. (a)** El tratamiento del compuesto **A** con  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}$  y calor da dos compuestos **X** e **Y**. Dibuja las estructuras de los productos **X** e **Y** en los correspondientes recuadros.



(b) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos **X** e **Y**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.



(i) Los compuestos **X** e **Y**  
son enantiómeros

(iii) Los compuestos **X** e **Y**  
son diastereómeros

(ii) Los compuestos **X** e **Y**  
son isómeros geométricos

(iv) Los compuestos **X** e **Y**  
no presentan estereoisomería

(c) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** e **Y** en el correspondiente recuadro mostrando los conformeros carbocatiónicos responsables de dar los productos **X** e **Y**.



### Ejercicio 3

#### Parte A

El ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) es un ácido mineral que se forma al disolverse el óxido de azufre (IV) en agua. Es un líquido incoloro, inestable y de fuerte olor; se emplea en la síntesis de productos químicos y medicinales, en la elaboración del papel, como reactivo analítico y para el refinado de productos derivados del petróleo. Es un agente reductor potente y se puede usar, por ejemplo, para blanquear manchas en materiales dañados por cloro. Se puede formar cuando el óxido de azufre (IV) se disuelve en las gotas de lluvia, causando lluvia ácida. El diagrama de especiación del ácido sulfuroso a  $T = 25^\circ \text{C}$  se presenta a continuación:

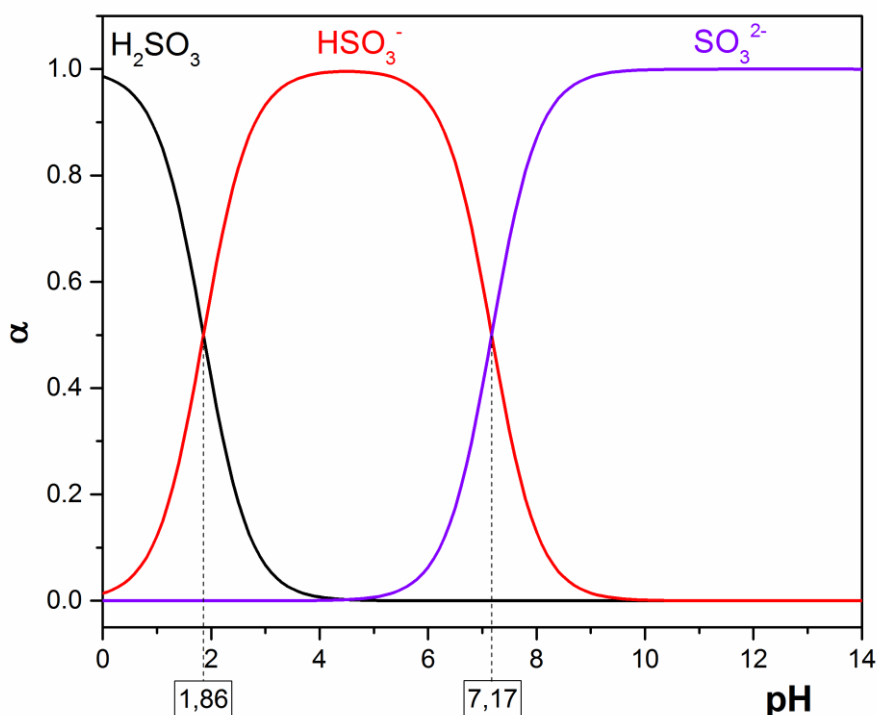


Diagrama de especiación ( $\alpha$  vs.  $\text{pH}$ ) del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  a  $T = 25^\circ \text{C}$

(a) Indica cuál/es será/n la/s especie/s predominante/s a cada uno de los pH señalados en el siguiente recuadro:

pH = 1,30 : \_\_\_\_\_

pH = 4,60 : \_\_\_\_\_

pH = 9,50 : \_\_\_\_\_





(b) Determina el pH de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  de concentración analítica  $3 \times 10^{-2}$  M.

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

(c) Si ahora se cuenta con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  de concentración  $5 \times 10^{-5}$  M, se observa que el pH de la solución es 4,30. Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

- 1- El pH de la solución está dado exclusivamente por la primera disociación del  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .
- 2- La primera disociación ácida del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ocurre en forma completa.
- 3- Si se realiza una dilución 1:10 de la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $5 \times 10^{-5}$  M ambas disociaciones ácidas del  $\text{H}_2\text{SO}_3$  contribuyen al pH medido.
- 4- En una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $K_{a1} = \infty$ ;  $K_{a2} = 2 \times 10^{-2}$ ) de concentración  $5 \times 10^{-5}$  M el pH medido será también 4,30.


(d) Si en una solución se cumple que la fracción  $\alpha$  de  $\text{HSO}_3^-$  vale 0,65 y la fracción  $\alpha$  de  $\text{SO}_3^{2-}$  vale 0,35, determina la fracción  $\alpha$  de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  en el equilibrio.



$\alpha$  de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  = \_\_\_\_\_



- (e) Si a 50 mL de una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,25 M se le agregan 25 mL de solución de HCl 0,20 M y la solución resultante se lleva a 100,0 mL finales con agua destilada, determina el poder regulador  $\beta$ . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

Recuerda que el poder regulador ( $\beta$ ) se puede expresar de la siguiente manera:

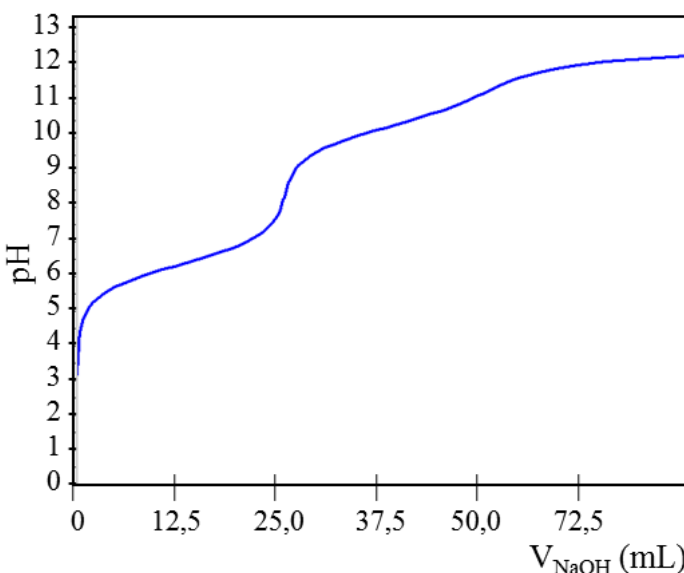
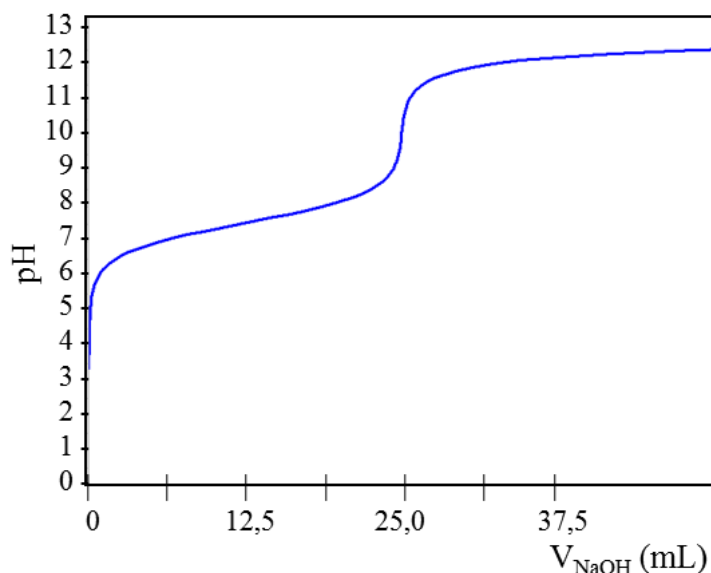
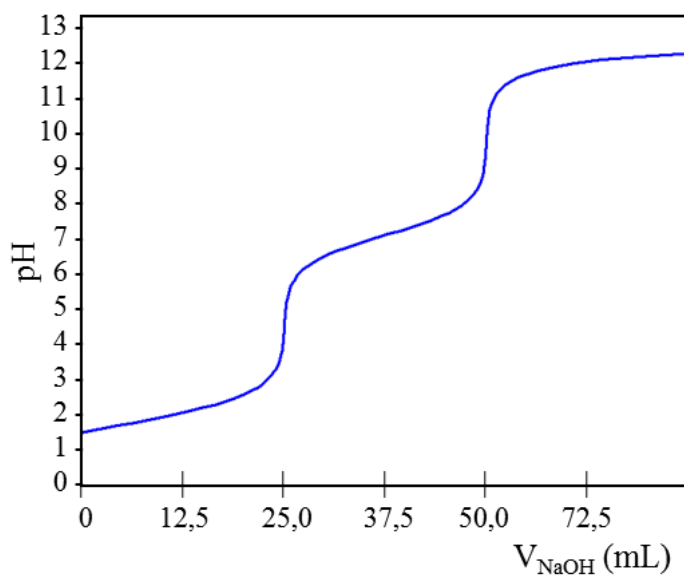
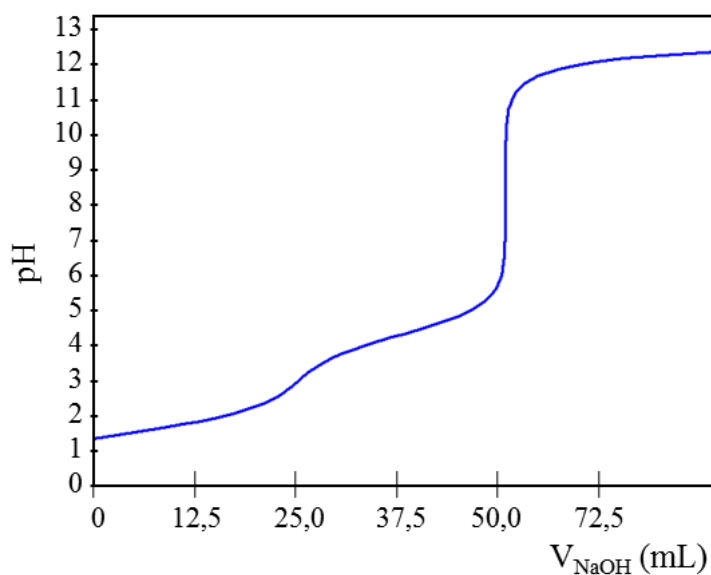
$$\beta = 2,303 \left( [H^+] + [OH^-] + \frac{K_a [H^+] C_{total}}{(K_a + [H^+])^2} \right)$$

Donde  $[H^+]$  = concentración de  $H^+$  en la solución;  $[OH^-]$  = concentración de  $OH^-$  en la solución;  $K_a$  = constante de acidez de la especie ácida de la solución;  $C_{total}$  = concentración total de la solución.

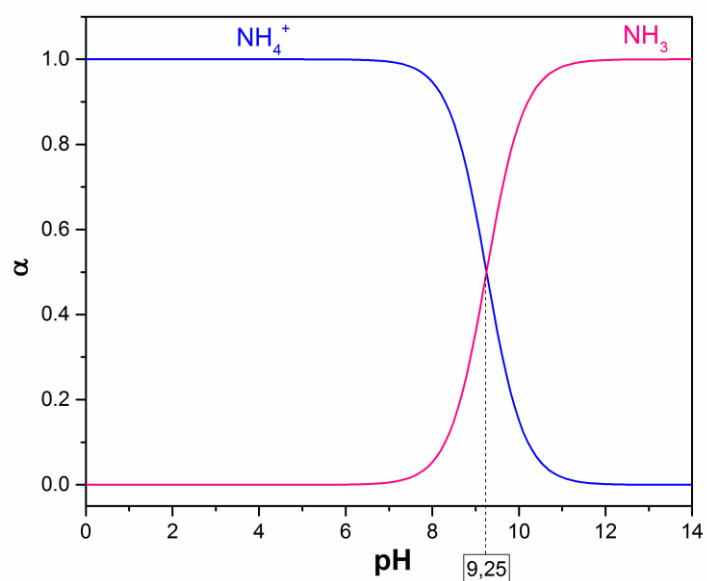
$\beta =$  \_\_\_\_\_ M



- (f) Una titulación ácido-base puede seguirse potenciométricamente, es decir, midiendo el pH de la solución contenida en el erlenmeyer (donde se encuentra la solución del titulado) luego de agregados sucesivos de la solución de titulante. La curva de titulación obtenida (pH vs. volumen de titulante) contiene información útil si se desconoce la identidad de la especie ácida o básica que se está titulando. A continuación se presentan 4 curvas de titulación ácido-base obtenidas durante la titulación de distintos ácidos (todos ellos de concentración 0,100 M) con NaOH de idéntica concentración. Selecciona el gráfico que corresponde a la titulación de 25,00 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,100 M con NaOH 0,100 M.



- (g) Calcula el número de moles de  $\text{NH}_3$  que es necesario agregar a 50,0 mL de una solución de  $\text{NaHSO}_3$  de concentración 0,125 M para que el pH de la solución resultante sea 7,00. Dentro del recuadro de respuesta encontrarás el diagrama de especiación del  $\text{NH}_3$ . Puedes suponer que el agregado de  $\text{NH}_3$  no modifica el volumen de la solución.



Moles de  $\text{NH}_3$  = \_\_\_\_\_



(h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes:

1- A  $\text{pH} = 7$ , el poder regulador  $\beta$  de una solución donde  $[\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}} = 0,100 \text{ M}$  es prácticamente idéntico al de una solución donde  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{total}} = 0,100 \text{ M}$  ( $\text{pK}_a$ 's  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 2,30; 7,20; 12,32$ ).

2- Si a 50,0 mL de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  0,250 M se le agrega igual volumen de una solución de  $\text{NH}_3$  0,250 M, se obtiene una solución donde las especies predominantes son  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{HSO}_3^-$ .

3- En la titulación ácido-base de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_{a1} = \infty; \text{K}_{a2} = 2 \times 10^{-2}$ ) con  $\text{NaOH}$  de idéntica concentración se observan dos puntos de equivalencia.

4- Si a 10,00 mL de una solución donde  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] = 0,001 \text{ M}$  se le agregan  $n$  moles de  $\text{NaOH}$  el cambio de  $\text{pH}$  observado es el mismo que si esos  $n$  moles de  $\text{NaOH}$  se agregasen a 10,00 mL de una solución donde  $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}] = 0,100 \text{ M}$ .

**Parte B**

(i) El  $\text{PbSO}_4$  y el  $\text{BaSO}_4$  son sales insolubles, cuyas constantes de producto de solubilidad a  $T = 25^\circ \text{C}$  valen  $6,3 \times 10^{-7}$  y  $1,1 \times 10^{-10}$ , respectivamente. Calcula las concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$  y de  $\text{Ba}^{2+}$  en soluciones saturadas de  $\text{PbSO}_4$  y de  $\text{BaSO}_4$  reguladas a  $\text{pH} = 5$  ( $\text{pK}_{a2} \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,70$ ).

$[\text{Pb}^{2+}] = \text{_____ M}$

$[\text{Ba}^{2+}] = \text{_____ M}$



- (j) Se tienen 250,0 mL de una solución, regulada a  $\text{pH} = 4$ , que contienen 0,250 moles de  $\text{PbSO}_4$  (s), en equilibrio con sus iones en solución. Se desea transformar el 80% de los moles de  $\text{PbSO}_4$  (s) en  $\text{PbS}$  (s), mediante el agregado de alguna fuente de sulfuros (por ejemplo  $\text{Na}_2\text{S}$ ).

Datos:  $K_{\text{ps}} \text{PbS} = 3 \times 10^{-28}$ ;  $K_{\text{a}} \text{s H}_2\text{S} = 1 \times 10^{-7}$  y  $1 \times 10^{-14}$ .

- (j-1) Calcula la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  que tendrá una solución saturada de  $\text{PbS}$  a  $\text{pH} = 4$ .

$[\text{H}_2\text{S}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$

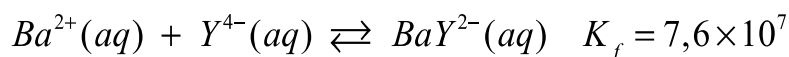


(j-2) Determina el número de moles de  $\text{Na}_2\text{S}$  que deberás agregar a los 250,0 mL de la solución para lograr transformar el 80 % de los moles de  $\text{PbSO}_4$  (s) en  $\text{PbS}$  (s). Puedes asumir que el pH se mantiene regulado en 4 durante todo el proceso.

Moles de  $\text{Na}_2\text{S}$  = \_\_\_\_\_

El ácido etilendiaminotetraacético, conocido como EDTA, es una sustancia utilizada como agente quelante que puede formar iones complejos con un metal que tenga una estructura de coordinación octaédrica. Coordina metales pesados de forma reversible por cuatro posiciones acetato y dos amino, lo que lo convierte en un ligando hexadentado, y el más importante de los ligandos quelatos, sobre todo en Química Analítica. Se trata de un ácido hexaprótico, al que se lo puede representar como  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . Sus dos primeras constantes de acidez son muy grandes, por lo que en solución acuosa existe principalmente como  $\text{H}_4\text{Y}$ . Las cuatro constantes de acidez de  $\text{H}_4\text{Y}$  valen  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  y  $1 \times 10^{-10}$  a  $T = 25^\circ \text{C}$ . Se conoce, además, que la forma completamente desprotonada del EDTA, es decir el  $\text{Y}^{4-}$ , es la única que forma complejos quelato, de estequiometría 1:1, con los cationes metálicos.

En el caso del ion  $\text{Ba}^{2+}$ , la reacción de complejación es la siguiente:



(k) Si a 25,0 mL de una solución de  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$  se le agregan 25,0 mL de solución donde  $[\text{EDTA}]_{\text{total}} = 0,015 \text{ M}$  y la solución resultante se regula a  $\text{pH} = 10$ , determina la concentración de  $\text{Ba}^{2+}$  en el equilibrio.





$[\text{Ba}^{2+}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$

(I) Marca con una "X" las respuestas que consideres correctas, en los recuadros correspondientes:

1- La solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,100 M será mayor que la observada en una solución regulada a  $\text{pH} = 5$ .

2- La solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en una solución que contiene EDTA a  $\text{pH} = 10$  es mayor que la observada en una solución regulada a  $\text{pH} = 5$  sin EDTA.

3- La cantidad de  $\text{BaY}^{2-}$  formada al agregarle 0,01 moles de EDTA a 1 L de solución de  $\text{Ba}^{2+}$  0,01 M será mayor a  $\text{pH} = 10$  que a  $\text{pH} = 2$ .




**Ejercicio 4**

Parte A

A partir de la siguiente información:

- El fósforo se encuentra a 25 °C y 1 atm como *fósforo blanco*, un sólido molecular formado por moléculas tetraédricas de fórmula P<sub>4</sub>.
- Tanto el Cl<sub>2</sub> como el PCl<sub>3</sub> son gases a 25 °C y 1 atm.
- $\Delta H_f^\circ(\text{PCl}_3, \text{g}, 25\text{ °C}) = -287,0\text{ kJ mol}^{-1}$ .
- $\Delta H_f^\circ(\text{PCl}_5, \text{g}, 25\text{ °C}) = -374,9\text{ kJ mol}^{-1}$ .
- $\Delta S_f^\circ(\text{PCl}_3, \text{g}) = 311,67\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .
- $\Delta S_f^\circ(\text{PCl}_5, \text{g}) = 364,60\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .
- $\Delta S_f^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) = 222,97\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .
- La entalpía de disociación del Cl<sub>2</sub> (g) es 243 kJ mol<sup>-1</sup>.
- La entalpía del simple enlace P – P en el P<sub>4</sub> es 201 kJ mol<sup>-1</sup>.
- La entalpía de sublimación del P<sub>4</sub> es 51,9 kJ mol<sup>-1</sup>.
- $C_p(\text{PCl}_3, \text{g}) = 71,8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .
- $C_p(\text{PCl}_5, \text{g}) = 112,8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .
- $C_p(\text{Cl}_2, \text{g}) = 33,9\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ .

(a) Representá las estructuras de Lewis del PCl<sub>3</sub> y del P<sub>4</sub>.

(b) Estimá el valor de la entalpía de enlace P – Cl en el PCl<sub>3</sub> a 25 °C y 1 atm.



28<sup>o</sup> Olimpíada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
**NIVEL 3 ENTRENADOS**  
**EXAMEN**

**RESERVADO PARA LA OAQ**

Empty space for the exam content.



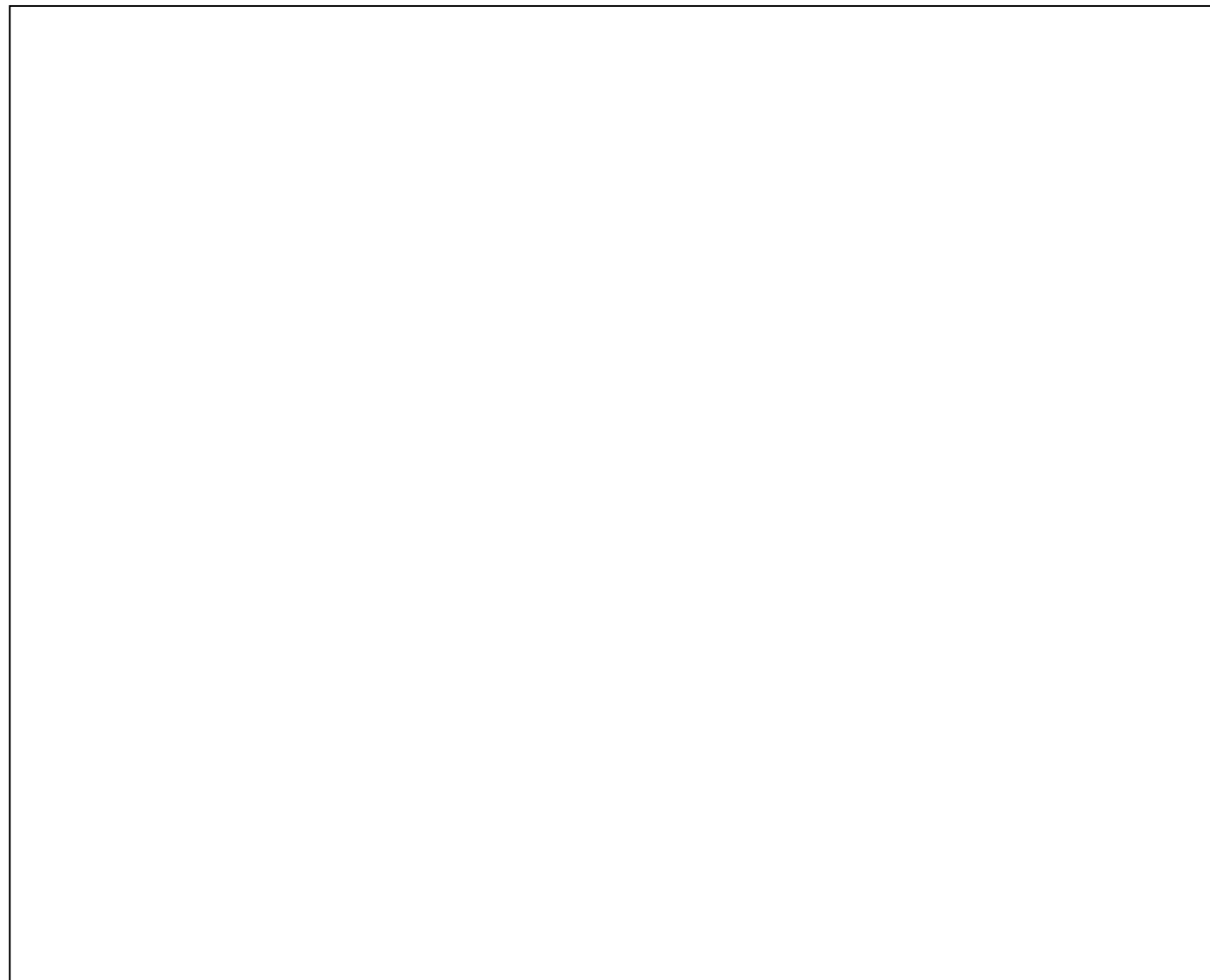
(c) Calculá el  $\Delta H^\circ$  y el  $\Delta U^\circ$  de la siguiente reacción a 350 K:



(d) Se colocan 0,01 mol de  $\text{PCl}_5 (\text{g})$  en un recipiente de 1 L 350 K, y se deja transcurrir la siguiente reacción:

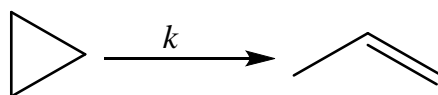


Calculá la composición de la mezcla gaseosa una vez alcanzado el equilibrio. Expresá tus resultados en fracción molar.



Parte B

Se analizó la cinética de la reacción de transformación de ciclopropano en propeno, siguiendo la dependencia temporal de la concentración de ciclopropano a 500 °C. Los datos se presentan a continuación:



t / s	0	1000	2000	3000	4000	5000
[ciclopropano] / mM	4,57	2,28	1,14	0,57	0,28	0,14

(a) Considerando que  $v = k(\text{ciclopropano})^n$ , determiná  $n$  y  $k$  para la reacción a 500 °C.



Una teoría muy empleada para analizar experimentos cinéticos es la llamada “*Teoría del Complejo Activado*” (TCA). Según esta, las reacciones  $A \rightarrow B$  pueden describirse según un mecanismo del tipo:



donde,  $C^\ddagger$  es el llamado “Complejo Activado”, una especie altamente inestable, de vida corta, que representa un máximo local de energía potencial ubicado en la coordenada de reacción entre reactivos y productos.

- (b) Encontrá una expresión de  $v$  en función de las constantes cinéticas de cada uno de los pasos elementales ( $k_1$ ,  $k_{-1}$  y  $k_2$ ). Indicá las suposiciones realizadas, si las hubiera.



(c) ¿Bajo alguna condición el mecanismo propuesto es compatible con los resultados experimentales? Marcá con una cruz la opción que consideres correcta:

SÍ		NO	
----	--	----	--

En el marco de la TCA se definen los llamados “*Parámetros de Activación*”  $\Delta X^\ddagger = X(C^\ddagger) - X(A)$  ( $X = U, H, S, G$ ), los cuales pueden calcularse analizando la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura, según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$



Donde  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  es la constante de Boltzmann, y  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  es la constante de Planck.

- (d) ¿Cómo esperás que sean los signos de  $\Delta S^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$  para la reacción de transformación de ciclopropano en propeno bajo el mecanismo propuesto?

$\Delta S^\ddagger < 0$ . $\Delta H^\ddagger < 0$	
$\Delta S^\ddagger < 0$ . $\Delta H^\ddagger > 0$	
$\Delta S^\ddagger > 0$ . $\Delta H^\ddagger > 0$	
$\Delta S^\ddagger > 0$ . $\Delta H^\ddagger < 0$	

- (e) ¿Cómo imaginás la estructura del Complejo Activado  $C^\ddagger$  producido en la transformación de ciclopropano en propeno? Utiliza líneas punteadas para describir enlaces químicos incipientes o debilitados.

- (f) Se midió la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, hallando los siguientes resultados:

$T / \text{K}$	750	800
$k / \text{s}^{-1}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$





28<sup>o</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 3 ENTRENADOS  
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

Determiná  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ .



**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 <math>aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)</math>, <math>K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}</math></p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción <math>aA \rightarrow bB</math>, <math>v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n</math></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  $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$