



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 (Química Inorgánica)

A lo largo de este ejercicio trataremos de describir la forma en que los electrones se distribuyen diferentes tipos de sistemas químicos, tanto atómicos como moleculares.

Para empezar, supongamos un sistema (atómico o molecular) hipotético compuesto por **tres orbitales** (que llamaremos A, B, y C) y **dos electrones**. A continuación, se presentan *algunas* de las formas en que dichos electrones podrían acomodarse en estos orbitales:

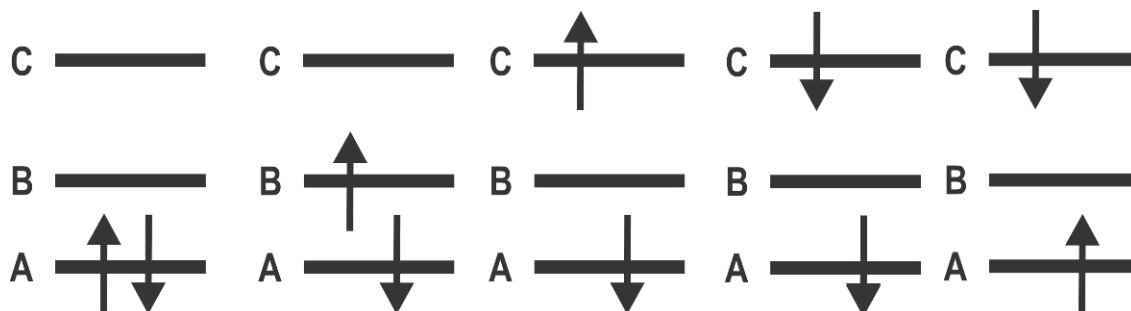


Figura 1. Algunas formas *diferentes* de acomodar 2 electrones en 3 orbitales.

Cada una de esas “fotos” en donde se muestra de manera completa un dado set de orbitales y los electrones colocados en los mismos, representa lo que en química cuántica se conoce como un **“Estado electrónico”**. De ese modo, los cinco esquemas presentados en la Figura 1 corresponden a diferentes estados electrónicos válidos para nuestro sistema de trabajo.

- (a) Dibuja **4 formas alternativas** a las presentadas en la **Figura 1** de acomodar los dos electrones en los 3 orbitales. ¿Cuántas formas hay en total, sumando todas las posibilidades? Ten presente que deben respetar el principio de exclusión de Pauli.



Cantidad TOTAL de formas de acomodar 2 electrones en los 3 orbitales (A, B y C) = _____

Todos estos estados son descripciones que poseen diferentes propiedades, como puede ser su energía o su spin total (la cantidad de electrones desapareados). De todas las posibilidades, nuestro sistema adoptará sólo uno de los estados descritos, que corresponde al de energía más baja. A dicha distribución electrónica la conoceremos como el “estado fundamental”. Las reglas generales para encontrarlo entre todas las posibilidades son las siguientes (esto es una ultra-simplificación de la realidad):

- Sólo se consideran estados válidos a aquellos que respetan el principio de Exclusión de Pauli.
- Los electrones buscarán colocarse en los orbitales de menor energía posible.
- En caso de que haya múltiples orbitales a la misma energía, los electrones buscarán acomodarse en los mismos maximizando el spin total del sistema, o sea, la cantidad de electrones desapareados con spines paralelos.

Con esto en mente, se deduce que el primer estado presentado en la **Figura 1** (el de más a la izquierda) representa el **estado fundamental** de nuestra molécula hipotética. A todos los otros estados (cada uno tiene una energía mayor a la del estado fundamental), los llamaremos “**estados excitados**”.

Con todos los conceptos que acabamos de presentar, analicemos algunos casos reales.



- (b) La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^3$. Realiza un esquema energético de estos orbitales y llena el mismo con electrones, representando para este átomo el estado fundamental, algún estado excitado, y una descripción electrónica que no respete el principio de exclusión de Pauli (y por lo tanto sea inválida).

Estado Fundamental del átomo de Nitrógeno:

Algún Estado Excitado del átomo de Nitrógeno:

Estructura electrónica inválida por no respetar el principio de exclusión de Pauli para el átomo de Nitrógeno:



- (c) Esquematiza el diagrama de OMs para la molécula de H_2 y describe un estado excitado para la misma. Calcula el orden de enlace.

Orden de Enlace = _____

¿Puede existir la molécula de H_2 en este estado? (SI/NO) = _____

- (d) ¿Cuál de las siguientes especies presentará un enlace simple? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

<i>i.</i>	He_2	<input type="checkbox"/>
<i>ii.</i>	He_2^+	<input type="checkbox"/>
<i>iii.</i>	He_2^{2+}	<input type="checkbox"/>
<i>iv.</i>	He_2^{3+}	<input type="checkbox"/>
<i>v.</i>	He_2^{4+}	<input type="checkbox"/>

- (e) Compara los resultados que arrojan las Teoría de Orbitales Moleculares y Lewis para el estado fundamental de la molécula de O_2 . Para esto, marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s).

¡Puede ser más de una!

- i.* Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un doble enlace.
- ii.* Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un simple enlace.
- iii.* La estructura de Lewis del O_2 muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace simple.



- iv.* La estructura de Lewis del O_2 muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace triple.
- v.* A diferencia del diagrama de OMs, la estructura de Lewis no predice que la molécula posea electrones desapareados.
- vi.* Al igual que el diagrama de OMs, la estructura de Lewis predice que la molécula poseerá electrones desapareados.
- vii.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital sp^2 .
- viii.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital p.
- ix.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital sp^3 .

(f) ¿Cómo esperas que sea, comparativamente, el Orden de Enlace y la longitud de enlace O-O (d_{O-O}) en las moléculas de O_2 y $[O_2]^{2-}$ (anión peróxido)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* $OE(O_2) > OE([O_2]^{2-})$; $d_{O-O}(O_2) > d_{O-O}([O_2]^{2-})$
- ii.* $OE(O_2) > OE([O_2]^{2-})$; $d_{O-O}(O_2) < d_{O-O}([O_2]^{2-})$
- iii.* $OE(O_2) < OE([O_2]^{2-})$; $d_{O-O}(O_2) > d_{O-O}([O_2]^{2-})$
- iv.* $OE(O_2) < OE([O_2]^{2-})$; $d_{O-O}(O_2) < d_{O-O}([O_2]^{2-})$

(g) Dibuja tres diagramas de orbitales moleculares para el O_2 describiendo estados excitados que cumplan con las propiedades solicitadas. No es necesario que coloques los orbitales atómicos en tu esquema, puedes realizar diagramas compactos mostrando sólo los orbitales moleculares ordenados en energía.



Características solicitadas para los estados excitados:

El **estado excitado 1** posee el mismo orden de enlace que el estado fundamental.

El **estado excitado 2** no posee electrones desapareados.

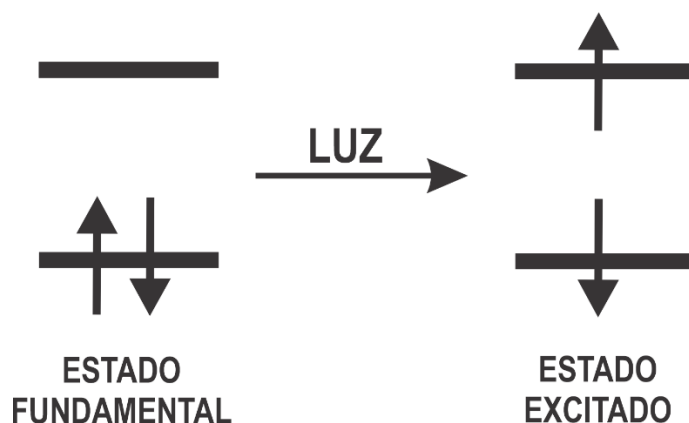
El **estado excitado 3** posee una longitud de enlace mayor a la del estado fundamental.



Ejercicio 2 (Química Inorgánica)

En el ejercicio anterior analizamos las diferentes maneras en que se pueden distribuir los electrones de un sistema en un conjunto de orbitales, con lo cual definimos el concepto de estados electrónicos.

Lo que buscaremos analizar en este ejercicio es la forma en que una molécula, estando en su **estado fundamental**, cambie su descripción electrónica y pase a estar en un dado **estado excitado**. Si bien hay varias maneras de conseguir esto, el método más común es a través de la absorción de luz, como se esquematiza a continuación:



Parte I: ¿Qué es exactamente la luz?

Así como la materia está compuesta por Protones, Electrones y Neutrones, la luz está compuesta por “**Fotones**”, los cuales presentan las siguientes propiedades:

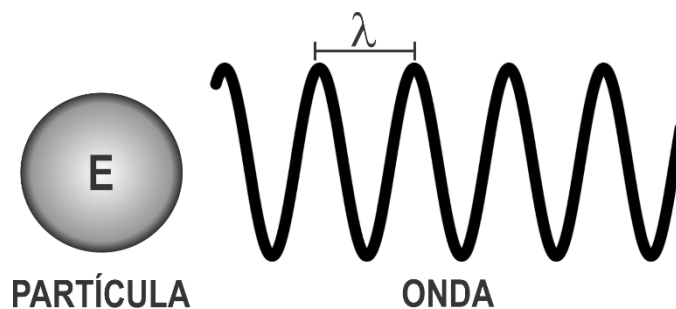


Figura 1. Fotones pensados como partículas de energía E u ondas de longitud de onda λ .

- Los fotones presentan una propiedad cuántica conocida como “dualidad onda-partícula”. Son, **en simultáneo**, partículas y ondas, y pueden ser analizados y estudiados de cualquiera de las dos maneras.
- Al pensarlos como partículas, podemos imaginarlos como cuerpos materiales que se mueven por el espacio, caracterizados por una dada Energía E (ver Figura 1).



- Al pensarlos como ondas, podemos imaginarlos como una onda que atraviesa el espacio, caracterizada por su longitud de onda λ (ver Figura 1).
- Las dos visiones se vinculan por la expresión $E = \frac{hc}{\lambda}$, que describe que una partícula de energía E puede asociarse a una onda de longitud de onda λ (ver Figura 1). En la ecuación anterior, h y c son la *constante de Planck* y la *velocidad de la luz* respectivamente, y valen $h = 6,62 \times 10^{-34}$ J.s y $c = 3 \times 10^8$ m.s⁻¹.

(a) Calcula la energía de un mol de fotones (en kJ/mol) cuya longitud de onda es 500 nm (nm = “nanometros”; 1 nm = 10⁻⁹ m).

$$E = \text{_____} \text{ kJ/mol}$$

El ojo humano es capaz de detectar y diferenciar fotones de diferentes longitudes de onda, en el rango de λ entre 300 y 800 nm. Cuando los fotones impactan contra nuestra retina, nuestro ojo envía una señal nerviosa al cerebro que es traducida como un dado color. Por ejemplo, un rayo de luz formado por fotones de 550 nm (217 kJ/mol) tiene color verde, uno de 700 nm (170 kJ/mol) es de color rojo y uno de 400 nm (300 kJ/mol) es violeta, tal como se muestra a continuación en lo que se conoce como el “espectro de luz visible”.

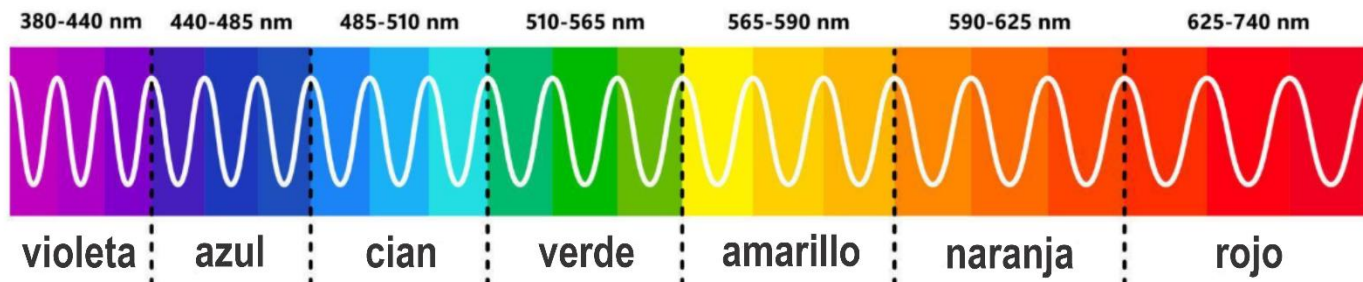


Figura 2. Espectro de luz visible, con los diferentes colores asociados a los rangos de longitud de onda de los fotones.

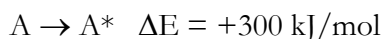


(b) Imagina que dispones de diferentes Láseres que generan luz de los siguientes colores. ¿Cuál entrega fotones de mayor energía? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i.	Naranja	<input type="checkbox"/>
ii.	Verde	<input type="checkbox"/>
iii.	Rojo	<input type="checkbox"/>
iv.	Azul	<input type="checkbox"/>

Parte II: El proceso de absorción. La visión microscópica

Imaginemos una molécula (“A”) que se encuentra en su estado fundamental. Nuestro objetivo es cambiar su descripción electrónica por la de un estado excitado, cuya energía se encuentra 300 kJ/mol por encima de la del estado fundamental. Abreviaremos a la molécula en su estado excitado como “A*”.



La energía requerida para producir la **transición** entre A y A* podría ser aportada por un fotón, pero para que el mismo pueda ser absorbido para realizar el proceso, se debe cumplir lo siguiente:

1. La energía del fotón debe ser **exactamente** el valor de ΔE . Fotones de menor energía o de mayor energía a la necesaria para realizar la transición, no podrán ser absorbidos por la molécula.
2. Aún teniendo la energía correcta, un fotón podría no poder usarse para producir la transición, ya que dicho proceso podría estar intrínsecamente prohibido por las llamadas “**Reglas de Selección**”, que son un conjunto de reglas y normas (deducidas de la química cuántica), que habilitan (o no) diferentes tipos de transiciones entre estados electrónicos.

Las reglas de selección no son siempre iguales si no que cambian de un sistema a otro. A modo de ejemplo, para que un fotón pueda ser absorbido por un átomo para producir una transición electrónica, deben cumplirse requerimientos especiales vinculados a los números cuánticos (n , l , m_L y s) de los orbitales sobre los que se producen los “saltos electrónicos”:

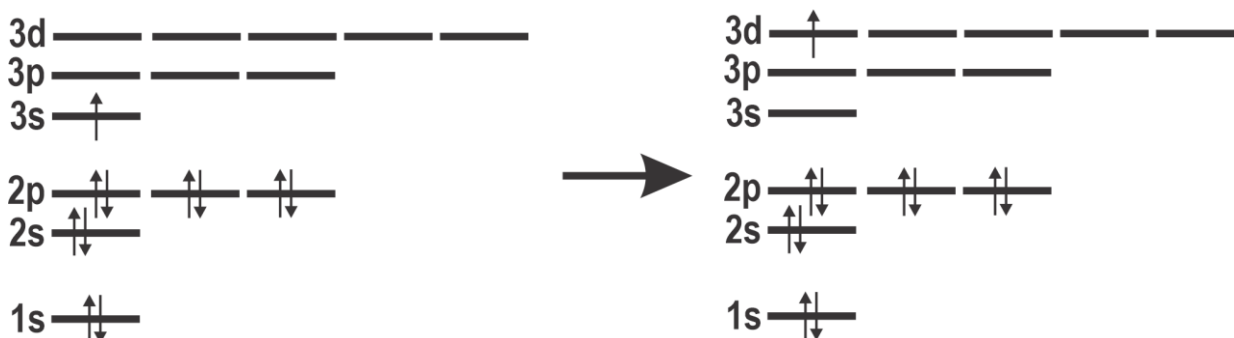
- 1- Para que una transición esté habilitada, el estado excitado debe tener el mismo spin total del estado fundamental ($\Delta s = 0$).
- 2- Para que una transición esté habilitada, el electrón debe “saltar” a un orbital que cumpla que $\Delta l = \pm 1$.



(c) Completa los siguientes esquemas con la información faltante en cada caso.

TRANSICIÓN 1:

Indica la identidad del átomo y si la transición está prohibida o permitida

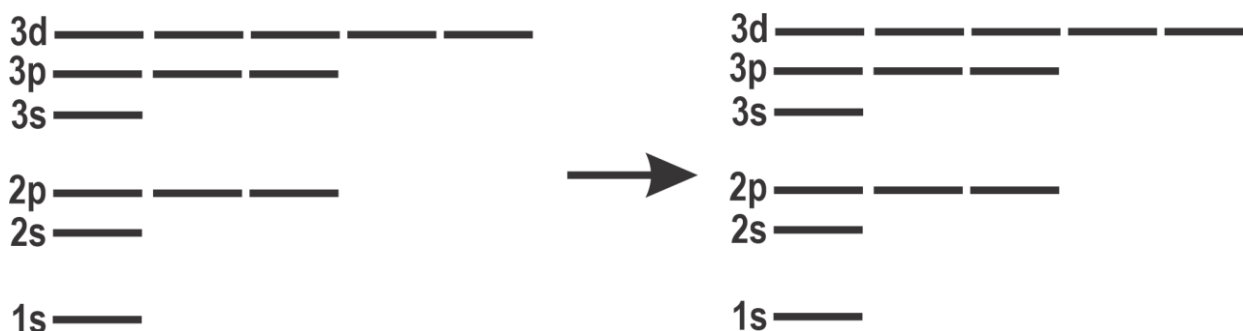


Átomo = _____

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = _____

TRANSICIÓN 2:

Completa el esquema con electrones



Átomo = **Boro**

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = **Sí**

La energía de los orbitales del átomo de hidrógeno depende sólo del número cuántico principal de los mismos (n), y puede calcularse empleando la ecuación de Rydberg $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$. Aquí, R_H es la *constante de Rydberg*, y vale $2,18 \times 10^{-18}$ J.

(d) Para un átomo de hidrógeno, describe la estructura electrónica del estado excitado de menor energía que puede obtenerse empleando luz, y determina la longitud de onda (en nm) que debe poseer un fotón para producir esta transición.



Descripción del estado electrónico excitado de menor energía:

Cálculo de la longitud de onda que debe poseer un fotón para producir la transición:

$\lambda =$ _____ nm

Parte III: Experimentando con la luz. La visión macroscópica

La metodología con que experimentalmente se analiza la interacción entre la materia y la luz visible se conoce con el nombre de “espectroscopía visible”, y dicha interacción se cuantifica mediante un instrumento llamado “espectrofotómetro”.

A continuación, se describe el procedimiento experimental que se produce dentro de un espectrofotómetro:

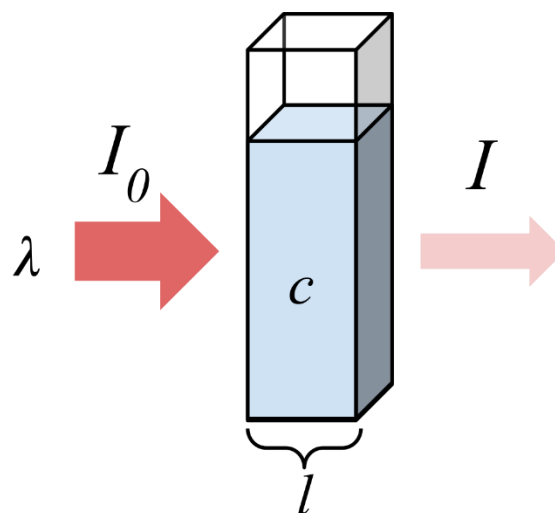


Figura 3. Esquema general de un experimento de espectrofotometría visible

- 1- Se coloca una solución de la muestra de concentración “ c ” a analizar en un recipiente (cubeta) de un material que deje pasar la luz (plástico, vidrio o cuarzo). La cubeta tiene un ancho fijo “ l ”, que llamaremos “camino óptico” (ver **Figura 3**).
- 2- A un lado de la cubeta se coloca una fuente luminosa que genera luz de una dada longitud de onda λ y cierta intensidad I_0 (la intensidad se cuantifica a partir de la cantidad de moles de fotones que irradia la fuente y se cuantifica empleando la unidad “Einsteins”). Este haz de luz se hace pasar por la cubeta, atravesando la solución a lo largo del camino óptico.
- 3- Al otro lado de la cubeta se coloca un dispositivo “detector” capaz de contar fotones, que cuantifica la intensidad de luz que logró atravesar la muestra, I .
- 4- La magnitud que se usa para cuantificar la cantidad de luz absorbida por la muestra se conoce con el nombre de “**Absorbancia**” (A), y se calcula según

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Heinrich Lambert y August Beer descubrieron, a finales del siglo XIX, que en un experimento de espectrofotometría la absorbancia de una dada muestra es proporcional a la concentración de la muestra (c) y al camino óptico de la cubeta (l). La constante de proporcionalidad se conoce como la “absortividad molar” (ϵ). Matemáticamente, estas observaciones se traducen en la llamada Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon.l.c$$



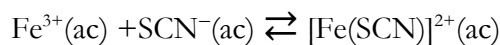
- (e) Se irradió con luz de 525 nm ($I_0 = 6,25 \times 10^{-3}$ Einsteins) una solución acuosa de KMnO_4 , cuantificándose en el detector $1,13 \times 10^{-3}$ Einsteins. Sabiendo que para este compuesto $\epsilon = 2070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y que en el experimento se empleó una cubeta de 1cm de camino óptico, calcula la concentración de la muestra.

$$[\text{KMnO}_4] = \text{_____ M}$$

- (f) ¿Explica brevemente por qué crees que la absorbancia depende del camino óptico y la concentración de la muestra?



Por adición de KSCN a una solución de Fe^{3+} puede prepararse el complejo rojo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, según:



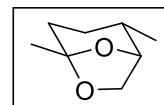
- (g) A 1L de solución 10^{-3} M de $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ se le agregaron 10^{-3} moles de KSCN. A la solución resultante se le midió la absorbancia empleando $\lambda = 450$ nm y se encontró que $A = 0,475$. Asumiendo que sólo el complejo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ absorbe luz apreciablemente a esta longitud de onda, calcula la constante de equilibrio de la reacción $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{SCN}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Datos: $\epsilon_{450 \text{ nm}} = 4750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $l = 1 \text{ cm}$.

$$K_{\text{eq}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

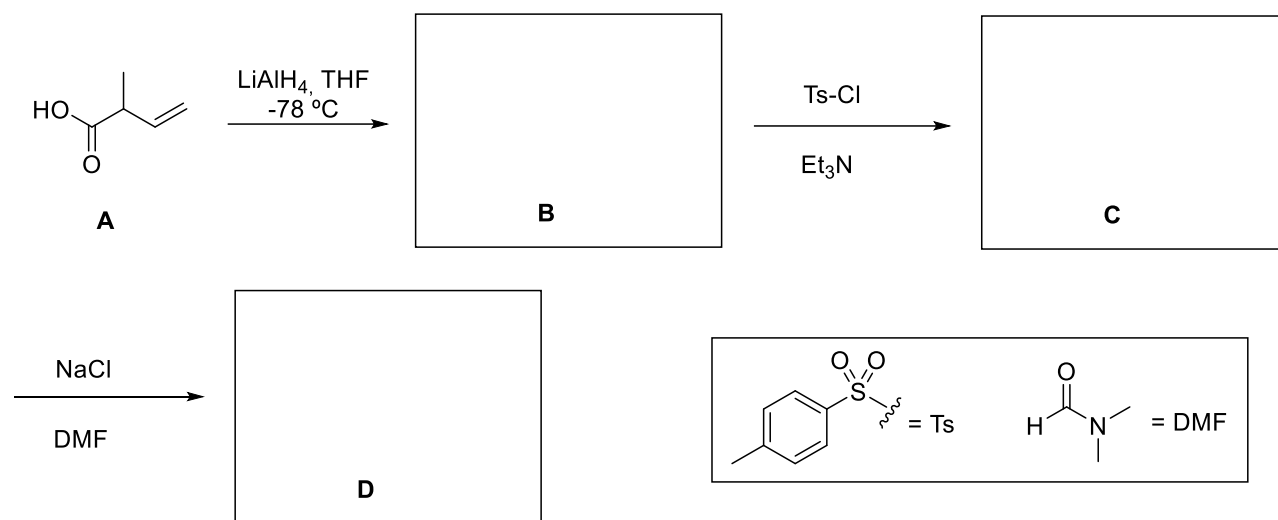


Ejercicio 3 (Química Orgánica)

La multistriatina es una feromona de escarabajos. Es un compuesto volátil que liberan las hembras de escarabajo vírgenes cuando encuentran una buena fuente de alimentación como por ejemplo el árbol de olmo. Existen varias especies diastereoméricas pero no todas ellas tienen actividad biológica.

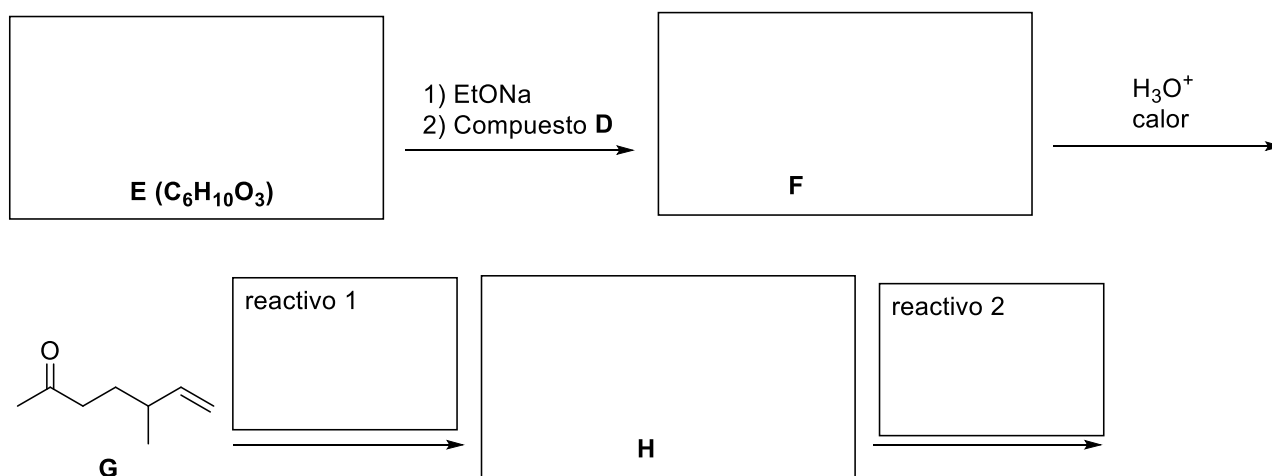


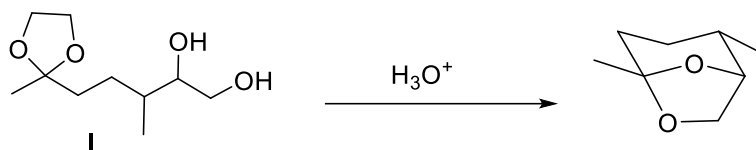
Se han desarrollado varias estrategias sintéticas, una de las cuales es una síntesis convergente que se detalla a continuación:



(a) Proponga estructuras para los compuestos **B**, **C** y **D**.

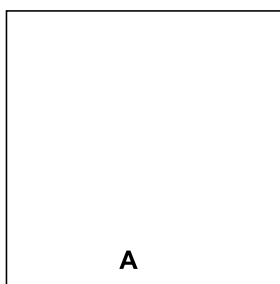
El compuesto **D** es utilizado en la segunda parte de esta ruta sintética:



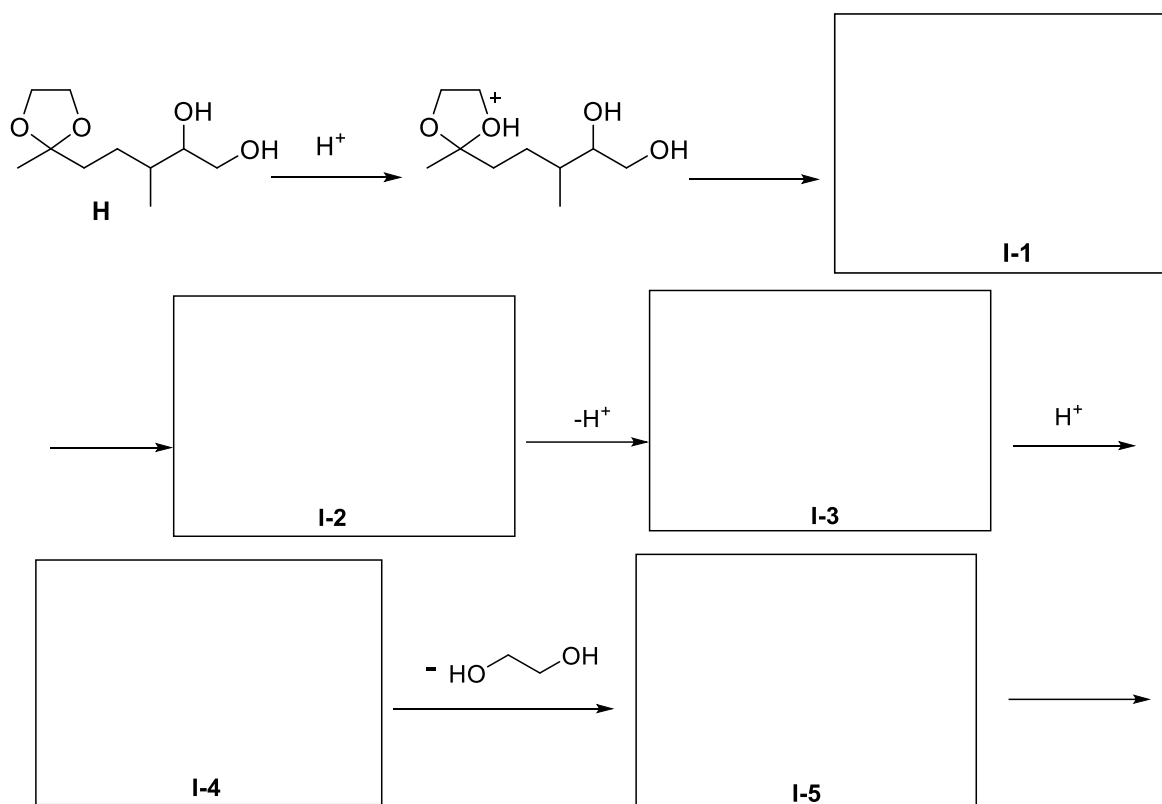


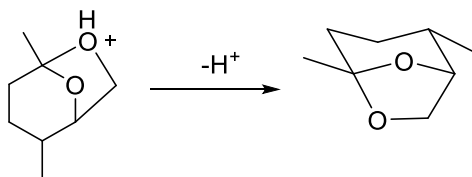
(b) Proponga estructuras para los compuestos **E**, **F** y **H** y para los reactivos **1** y **2**.

(c) Teniendo en cuenta la estructura de la multistriatina, formule el compuesto **A** con la estereoquímica correcta:



En el último paso de la síntesis, la ciclación ocurre al mismo tiempo que se produce la desprotección del grupo acetal. El mecanismo de esta transformación se detalla a continuación:



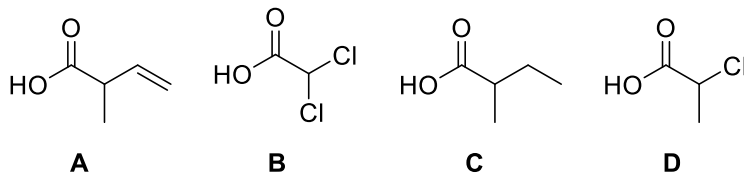


- (d) Complete el esquema proporcionando estructuras para cada intermediario (I-1, I-2, I-3, I-4 e I-5), marcando con flechas curvas el movimiento de electrones para pasar de un intermediario a otro.

Ejercicio 4 (Química Orgánica)

El concepto de acidez y basicidad y la relación de las propiedades ácido-base con la estructura de los compuestos involucrados son de vital importancia en Química Orgánica ya que contribuye a explicar gran parte de su reactividad química.

Dados los siguientes ácidos carboxílicos:



- (a) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a :

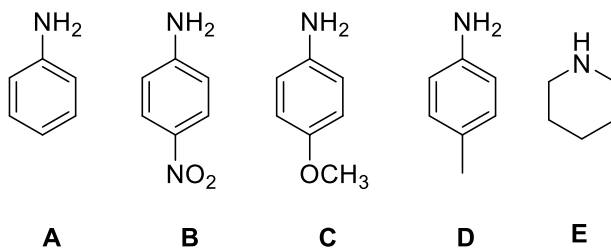
pK_a	Compuesto
1.35	<input type="text"/>
2.87	<input type="text"/>
4.25	<input type="text"/>
4.76	<input type="text"/>

Dadas las siguientes aminas:



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

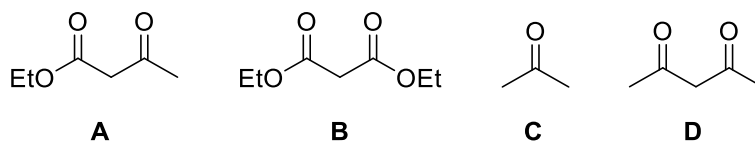
RESERVADO PARA LA OAQ



(b) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_b :

pK_b	Compuesto
3.33	
8.70	
9.21	
9.40	
13.0	

Dados los siguientes compuestos carbonílicos:



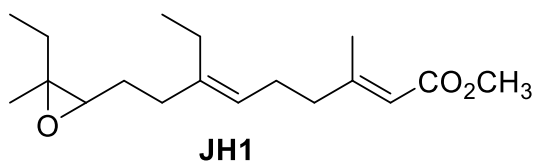
(c) Completa la siguiente tabla asignando una estructura a cada uno de los siguientes valores de pK_a :

pK_a	Compuesto
8.5	
10.7	
13.3	
19.3	

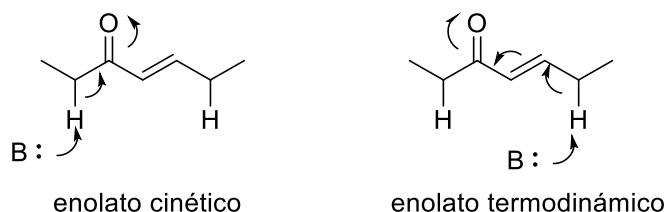


Ejercicio 5 (Química Orgánica)

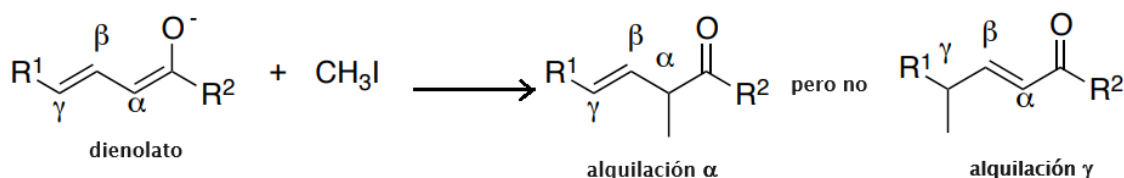
JH1 es una de las varias hormonas juveniles que controlan el desarrollo post-embrionario en los insectos. Debe su nombre a que mantiene caracteres juveniles, favoreciendo la muda larvaria y retrasando la metamorfosis. Sin embargo, no solo interviene en las larvas, sino que también tiene un papel muy importante en los insectos adultos, donde regula la reproducción. Su síntesis química ha sido llevada a cabo por numerosos investigadores a partir de precursores muy diversos.



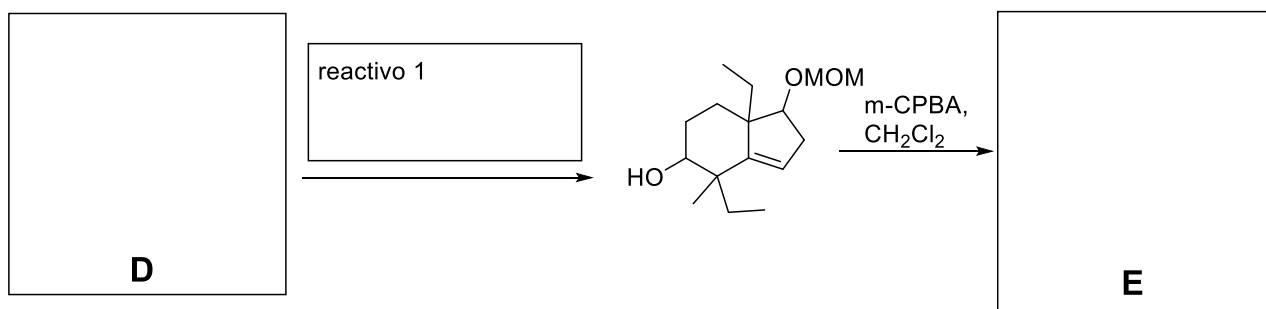
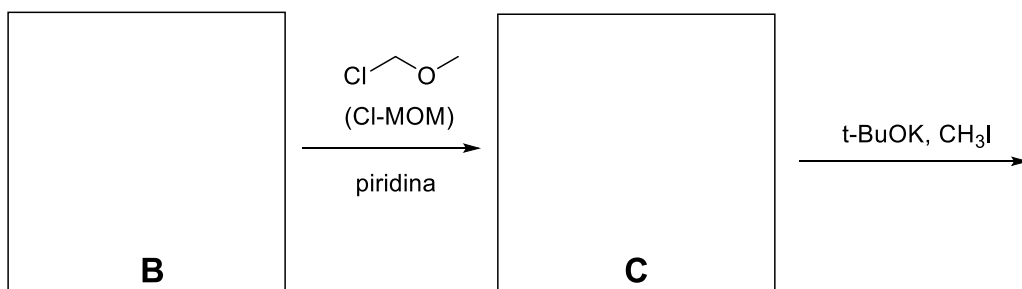
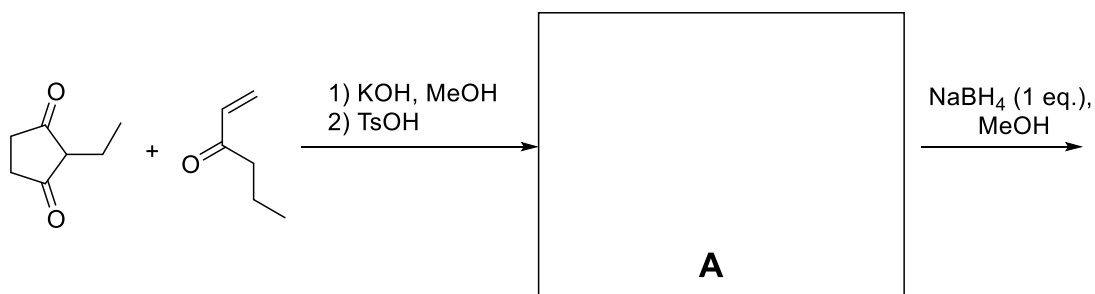
Los compuestos carbonílicos α,β -insaturados tienen 2 posiciones que pueden desprotonarse y cuál lo haga dependerá del tipo de base utilizada:



Posteriormente, los enolatos termodinámicos reaccionan exclusivamente en la posición α .



En el siguiente esquema se ilustra la primera parte de la secuencia sintética desarrollada por la empresa Syntex Research de Palo Alto, California para la obtención de **JH1**.



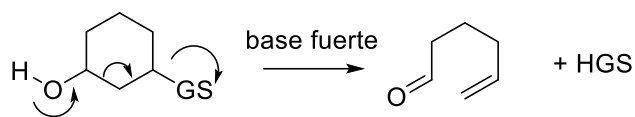
TsOH. ácido p-toluensulfónico, Cl-MOM, cloruro de metoximetilo; m-CPBA, ácido m-cloroperbenzoico.

(a) Proponga estructuras para los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E** y para el reactivo **1**. No considere la estereoquímica.

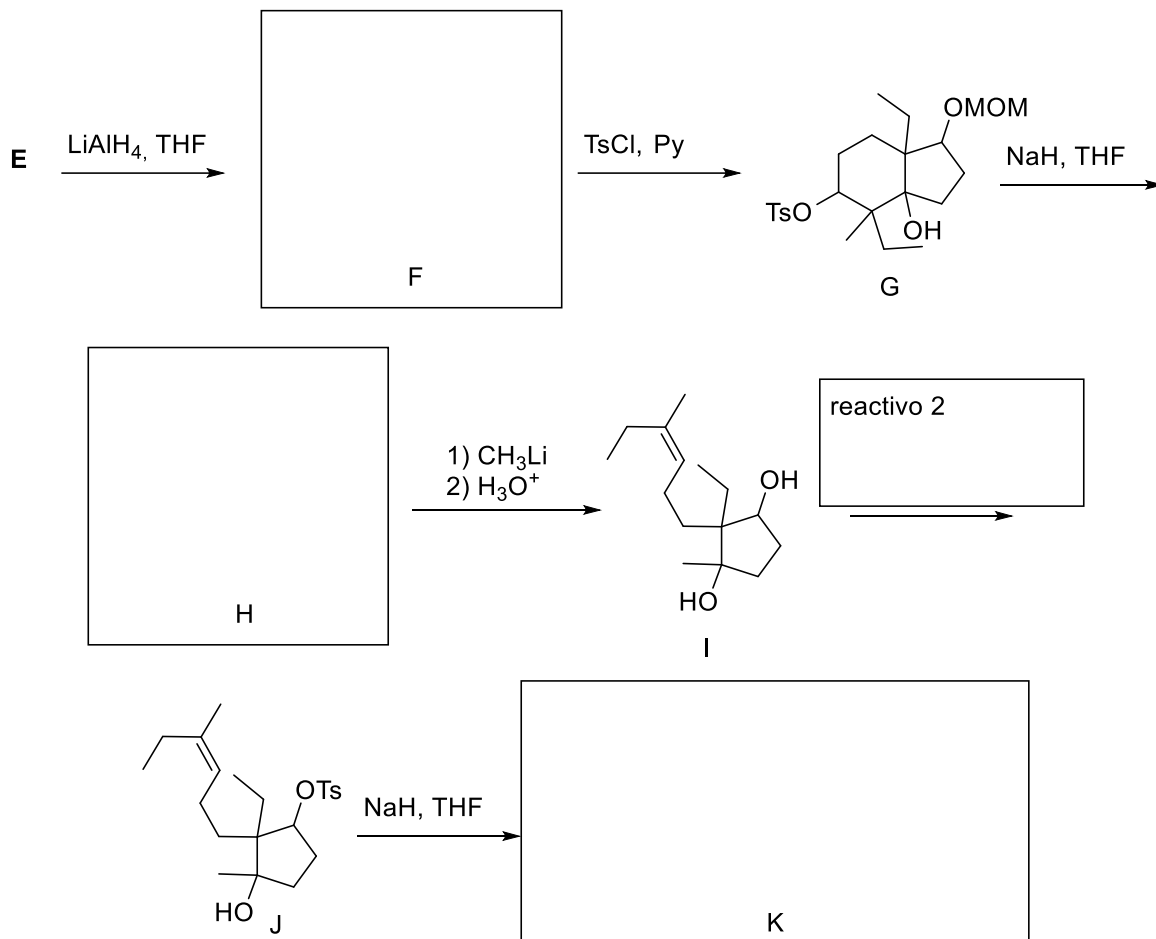
(b) ¿Para qué se coloca el grupo MOM? Marque con una X la respuesta correcta.

- | | |
|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | Para evitar la destrucción del reactivo (tBuOK) |
| <input type="checkbox"/> | Para evitar la sustitución en el ciclopentano |
| <input type="checkbox"/> | Para evitar una eliminación en el ciclopentano |
| <input type="checkbox"/> | Para oxidar selectivamente al alcohol α,β -insaturado |

Los alcoholes sustituidos con un buen grupo saliente en posición 1,3 reaccionan con fragmentación en presencia de una base fuerte:



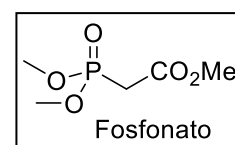
Esta característica se utilizó para el diseño de las siguientes etapas de la estrategia sintética



(c) Proponga estructuras para los compuestos **F**, **H** y **K** y para el reactivo **2**. No considere la estereoquímica.

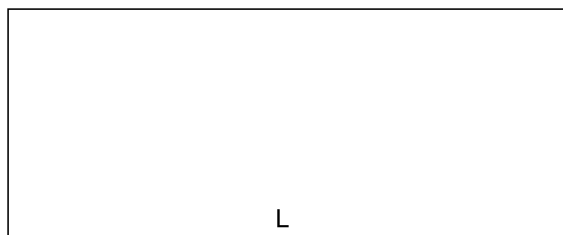
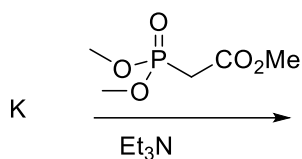
(d) Explique en pocas palabras por qué en el compuesto **I** reacciona preferentemente uno de los hidroxilos.

La reacción de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) es una variación de la reacción de Wittig utilizando un fosfonato estabilizado en lugar de la fosfina. Se utilizan bases más débiles que en el caso del uso de fosfinas y los intermediarios son más estables.

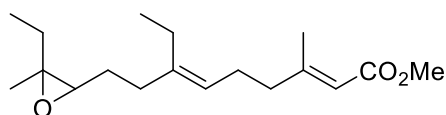


Esta reacción se utilizó para completar la síntesis de la hormona juvenil **JH1**:

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



reactivo 3



JH1

(e) Proponga una estructura para el compuesto **L**

(f) Indique cuál de los siguientes reactivos podría usarse para sintetizar **JH1** a partir de **L** (reactivo **3**).

i) OsO₄, ii) NaHSO₃

i) m-CPBA, ii) CH₂Cl₂

NaIO₄



Ejercicio 6 (Química Analítica)

Parte A

El ácido malónico es un ácido orgánico diprótico común en frutas y vegetales. La raíz de su nombre, de hecho, proviene de la palabra griega *μᾶλον* (“malon”), que significa “manzana”. Además, es un reactivo utilizado frecuentemente en síntesis orgánica, principalmente como bloque de construcción para reacciones de condensación y para la preparación de polímeros. A lo largo del problema puedes escribirlo abreviado como H_2Mal . Ten en cuenta que sus valores de pK_a a $25^\circ C$ son 2,83 y 5,69. Por último, recuerda que $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ($25^\circ C$).

- (a) Calcula la concentración molar de todas las especies presentes en una solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

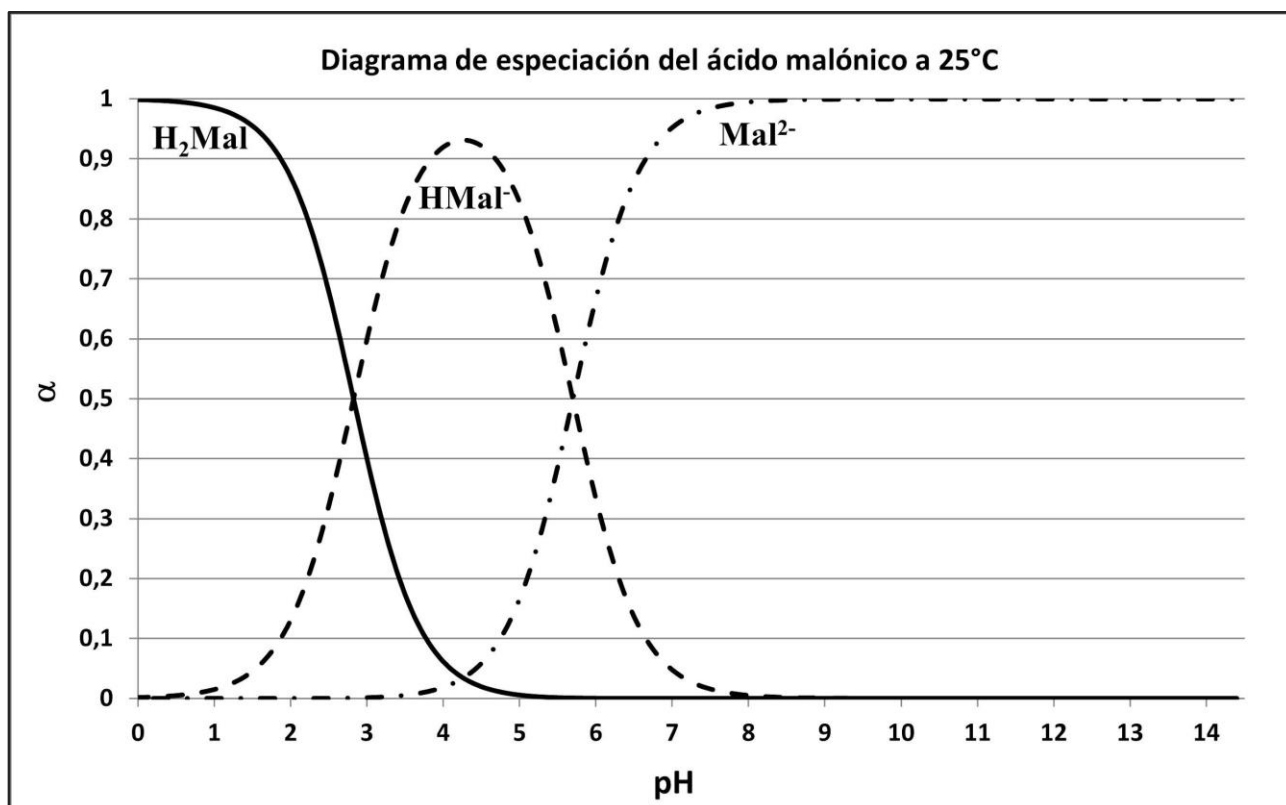
RESERVADO PARA LA OAQ

$[\text{H}_2\text{Mal}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$ $[\text{HMal}^-] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$
 $[\text{Mal}^{2-}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$
 $[\text{OH}^-] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$



A continuación, se presenta el diagrama de especiación (α vs pH) del ácido malónico a 25°C. Para cada especie, su α se define como $\frac{[especie]}{[H_2Mal]_{analitica}}$. Por ejemplo, para la especie $[H_2Mal]$:

$$\alpha_{H_2Mal} = \frac{[H_2Mal]}{[H_2Mal]_{analitica}}$$



(b) Teniendo en cuenta la información brindada en el diagrama de especiación del ácido malónico, indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

I- El α_{max} de la especie $HMal^-$ es menor que 1 ya que la diferencia entre pK_{a1} y pK_{a2} es menor que 4.	
II- La especie $HMal^-$ alcanza su máxima concentración si el pH se fija en 4,26.	
III- En una solución donde $[H_2Mal]_{analitica} = 1 \times 10^{-5}$ M, la segunda disociación ácida del ácido malónico no ocurre de manera apreciable.	



IV- Si se tiene una solución de ácido malónico de $\text{pH} = 2,8$, la concentración de H_2Mal es prácticamente igual a la de HMal^- .	
V- Si el pH de la solución se fija en un valor de 9, $\alpha_{\text{H}_2\text{Mal}}$ y α_{HMal^-} valen exactamente cero.	

(c) A $\text{pH} = 4,30$ se observa que $\alpha_{\text{HMal}^-} = 0,9317$. Calcula, a ese pH , $\alpha_{\text{Mal}^{2-}}$ y $\alpha_{\text{H}_2\text{Mal}}$. Expresa tus resultados con 4 cifras decimales.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

$\alpha_{H_2Mal^=} =$ _____

$\alpha_{Mal^{2-}} =$ _____



(d) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes:

I- Es posible preparar un buffer basado en ácido malónico que regule el pH alrededor de 5,5.	
II- Si una solución de ácido malónico se lleva a pH = 4,3 mediante el agregado de NaOH (s), la solución resultante será un excelente <i>buffer</i> .	
III- Si se agregan 0,01 moles de NaOH a 1 L de solución que contiene 0,01 moles de Na ₂ Mal el pH resultante será prácticamente 12.	
IV- Si se titula una solución de ácido malónico que se encuentra inicialmente a pH = 4,26 con solución de NaOH, se observará un único salto de pH en la curva de titulación correspondiente.	
V- Para conocer la concentración incógnita de una solución de NaHMal es indistinto, desde el punto de vista cuantitativo, emplear HCl o NaOH como titulantes.	

Deseas preparar una solución reguladora basada en ácido malónico, que regule el pH alrededor de 5,00.

(e) ¿Cuál es el par ácido base involucrado en la regulación del buffer?

(f) Calcula el volumen de solución de NaOH 1 M que debes agregar a 200 mL de solución de ácido malónico de concentración analítica 0,025 M para obtener una solución reguladora de pH 5,00. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

$V_{\text{NaOH}} =$ _____ mL



- (g) Si ahora cuentas con 0,5 L de una solución donde inicialmente $[HMal] = [Mal^{2-}] = 0,05$ M, determina el número de moles de HCl que deberás agregar para que el pH disminuya en 0,05 unidades. Puedes suponer que el volumen no cambia por el agregado de HCl.

$n_{HCl} = \underline{\hspace{10em}} \text{ mol}$

Finalmente, deseas conocer la concentración de ácido malónico (H_2Mal) presente en una muestra incógnita. Sabes que es el único compuesto ácido presente en la muestra, y por lo tanto decides hacer una titulación ácido-base.

- (h) Escribe la reacción global que tiene lugar durante la titulación de la solución de ácido malónico con NaOH, si se utiliza púrpura de cresol como indicador (intervalo de viraje: $pH = 7,6 - 9,2$).



- (i) Si para titular 50,0 mL de solución gastas 23,2 mL de solución de NaOH 0,05 M ($f = 0,9726$) hasta observar el viraje del púrpura de cresol, calcula la concentración molar del ácido en la muestra.

$$[\text{H}_2\text{Mal}]_{\text{incógnita}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

- (j) ¿Qué especie(s) provenientes del ácido malónico predomina(n) en solución en el punto final de la titulación anterior?



Parte B

La plata forma sales muy poco solubles con la mayoría de los haluros. Además, tiene la propiedad de poder formar compuestos de coordinación (complejos) con distintos ligandos. En particular, el tratamiento de minerales con cianuro es una forma de extraer este metal precioso de los yacimientos mineros, debido a la favorable formación del anión complejo dicianoargentato (I) ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $K_f = 1 \times 10^{22}$). Este proceso se realiza en medio fuertemente básico para evitar la formación de cianuro de hidrógeno, HCN ($\text{pK}_a = 9,2$), que es un gas altamente tóxico. En toda esta parte del examen podrás suponer que se trabaja a un pH lo suficientemente básico y que, de esta manera, la hidrólisis del anión cianuro será despreciable.

(k) Teniendo en cuenta que el valor de pK_{ps} para el AgI es 16,08, calcula la solubilidad molar de dicha sal en agua pura.

$$S_{\text{AgI}} = \text{_____ M}$$



- 1) Si luego intentas disolver AgI(s) en una solución de KCN , observas que la concentración molar de I^- en la solución saturada aumenta 5000 veces con respecto a la observada en agua pura. Calcula la concentración molar de Ag^+ en el equilibrio en estas condiciones.

$[\text{Ag}^+] = \underline{\hspace{10em}} \text{ M}$



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

(m) Si ahora tienes una solución saturada de AgI(s) en KCN donde $[\text{Ag}^+] = 4,00 \times 10^{-12} \text{ M}$, calcula la concentración molar de CN^- libre en el equilibrio.

$[\text{CN}^-] = \underline{\hspace{10em}} \text{ M}$



(n) Marca con una "X" la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes:

I- La solubilidad del AgI en presencia de KCN es mayor un <i>buffer</i> de pH = 9 que en un <i>buffer</i> de pH = 11.	
II- Sin importar la concentración de $[\text{CN}^-]$ ni el pH de la solución, la solubilidad del AgI siempre será menor que la de AgCl ($K_{ps} \text{ AgCl} = 1,77 \times 10^{-10}$).	
III- En una solución saturada de AgI en KCN, la concentración molar de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ en el equilibrio será prácticamente igual a la de I^- .	
IV- Si se agrega KCN (s) a una solución saturada de AgI a un pH lo suficientemente básico, la concentración molar de CN^- libre corresponderá exactamente al KCN agregado.	

(ñ) Se cuenta con una solución de $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ $1,5 \times 10^{-4}$ M a la que se agrega KCl hasta que $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-3}$ M. Determina si en estas condiciones precipitará AgCl ($K_{ps} = 1,77 \times 10^{-10}$). Justifica tu respuesta realizando los cálculos que consideres convenientes en el siguiente recuadro.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

¿Precipitará AgCl(s) ?: _____



Ejercicio 7 (Química Física)

El proceso Haber-Bosch

El amoníaco (NH_3) es uno de los productos químicos más importantes a nivel industrial. En la actualidad, se producen en todo el mundo aproximadamente 200 millones de toneladas por año de este compuesto. Los métodos empleados hoy en día se basan en el **proceso Haber-Bosch**, desarrollado a comienzos del siglo 20 por los químicos alemanes Fritz Haber y Carl Bosch (ambos ganadores del Premio Nobel, en 1918 y en 1931, respectivamente).

Este desarrollo significó un antes y un después en la historia de la humanidad, debido al rol clave que desempeñan los compuestos derivados del NH_3 como fertilizantes. A menudo se le asigna al proceso Haber-Bosch un papel central en la explosión demográfica que tuvo lugar en el siglo XX, llevando la población mundial desde 1,5 mil millones a principios de siglo, hasta casi 8,0 mil millones en la actualidad. Hoy en día, los fertilizantes que provienen de este proceso se utilizan para sostener la alimentación de aproximadamente el 50 % de la población mundial.

Pese a que su implementación práctica está llena de desafíos, en su concepción el proceso es muy sencillo, ya que consiste en la **reacción directa entre los gases H_2 y N_2 para generar NH_3 gaseoso**.

La mezcla gaseosa que se utiliza para llevar a cabo esta reacción (**mezcla reactiva**) contiene 74,7 % H_2 , 24,3 % N_2 , y 1,0 % de otros gases inertes que no participan de la reacción química (composición en moles). El proceso químico ocurre a 200 atm y 400 °C en presencia de hierro pulverizado que funciona como catalizador, obteniéndose como producto una mezcla gaseosa que contiene NH_3 junto con los sobrantes de los otros gases (**mezcla producto**).

Una vez concluida la reacción, se desea determinar su rendimiento. Para ello, se burbujearon 20 mL de la **mezcla producto** en agua, disolviéndose la totalidad del NH_3 , obteniéndose 100 mL de la **solución 1**. Se tomaron 10 mL de la **solución 1** y se diluyeron hasta 100 mL, obteniéndose la **solución 2**. Finalmente, se determinó el contenido de NH_3 en la **solución 2** mediante una titulación ácido base, utilizando una solución acuosa de HCl 0,05 M. Se consumieron 11,3 mL de la solución de HCl hasta completar la titulación.

a) **Calcular el rendimiento** de la reacción de obtención de NH_3 utilizada en el proceso Haber-Bosch. Tener en cuenta que, debido a que la reacción tiene asociado un cambio en la cantidad de moles de gas, en condiciones de presión y temperatura constante los productos no ocupan el mismo volumen que los reactivos.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

Empty rectangular box for the exam content.



Rendimiento: _____ %

Debido a que el rendimiento de la reacción en estas condiciones es muy bajo, la mezcla producto se enfría, condensando el NH_3 y separándolo en forma de líquido, mientras que el H_2 y el N_2 permanecen en fase gaseosa, y son inyectados nuevamente en el reactor. De esta manera, repitiendo el proceso numerosas veces, se alcanzan rendimientos globales superiores al 90 %.

Examinaremos a continuación el origen de los gases H_2 y N_2 , que son las materias primas para el proceso Haber-Bosch. En principio el N_2 no resulta problemático, dado que se encuentra en el aire en un 78 % aproximadamente; sin embargo, no hay H_2 en la atmósfera terrestre.

Existen numerosos métodos para obtener H_2 a escala industrial. Estos se clasifican, según su impacto ambiental, en “hidrógeno gris” (derivado de combustibles fósiles, como el gas natural, que por lo tanto generan CO_2 que se libera a la atmósfera y contribuye al calentamiento global), “hidrógeno azul” (similar al anterior, pero luego de su obtención se captura y almacena el CO_2 generado), e “hidrógeno verde” (obtenido mediante métodos que no generan CO_2). El “hidrógeno verde” se obtiene típicamente mediante la electrólisis del agua.

Existen numerosos diseños industriales que permiten llevar a cabo esta reacción de manera económicamente rentable. El método más empleado es la “Electrólisis del Agua Alcalina” (AEC, por sus siglas en inglés), que utiliza como electrolito una solución acuosa de hidróxido de potasio.

b) En la industria se utiliza la unidad de energía denominada “kilo watt - hora” ($\text{kW} \times \text{h}$). **Calcular el costo** de la electricidad necesaria para producir 1 kg de H_2 a 25°C , tomando como referencia el costo promedio de la energía eléctrica para la producción de H_2 en USA (0,06 dólares por cada $1 \text{ kW} \times \text{h}$). Considerar que la **entalpía de formación del agua** es $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ y la **entropía de formación del agua** es $-163,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Dato: $1 \text{ kW} \times \text{h} \equiv 3600 \text{ kJ}$.



Costo de la electricidad necesaria para producir 1 kg de H₂: _____ dólares

Los procesos industriales presentan muchas diferencias con respecto a los procesos de laboratorio. Con respecto a su escala, mientras que una pequeña electrólisis de laboratorio opera a corrientes de 0,1 - 1,0 A, un proceso industrial emplea corrientes mucho mayores, dado que la inmensa cantidad de materia prima que es necesario procesar requiere de la circulación de muchos más electrones por unidad de tiempo.

c) Sabiendo que un reactor típico genera por hora alrededor de 420 m³ de H₂ medidos en CNPT ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 273,15 \text{ K}$), **calcular la intensidad de corriente** necesaria para suplir la demanda de electrones del proceso.



Intensidad de corriente necesaria: _____ ampere

En las condiciones de trabajo empleadas en el proceso Haber-Bosch, muchos gases no se comportan idealmente, ya que se trabaja a presiones muy elevadas. La incorporación de las interacciones tanto atractivas como repulsivas en la descripción de los gases conduce a la **ecuación de estado de van der Waals**. Estas ideas le valieron a Johannes Diederik van der Waals, físico de los Países Bajos, el Premio Nobel de Física en 1910. Esta ecuación conserva la forma de la ecuación de gases ideales, incorporando dos magnitudes que son características de cada gas, “a” y “b”, las cuales procederemos a analizar:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \times (V_m - b) = R \times T$$



En esta ecuación, V_m es el volumen molar del gas. A continuación, se presenta una tabla con los valores de “a” y “b” para algunos de los gases involucrados en el proceso Haber-Bosch:

Gas	a (atm L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,390	0,0391
NH ₃	4,170	0.0371
CO	1,490	0,0399
CO ₂	3,590	0,0427

El parámetro “b” contempla las interacciones de repulsión entre las moléculas, y corresponde al volumen del recipiente ocupado por las moléculas del gas. Las interacciones de atracción entre las moléculas pueden considerarse en base al efecto que tienen sobre la presión. Cuanto más intensas son las interacciones atractivas entre las moléculas, menor es la presión del gas. La intensidad de las interacciones atractivas está incorporada en la ecuación de van der Waals mediante el parámetro “a”.

La ecuación de van der Waals conduce a una expresión cúbica para el volumen molar. Otra ecuación de estado muy utilizada se obtiene a partir del **teorema del virial**:

$$p = RT \times \left[\frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} \right]$$

En esta ecuación, B (T) es un parámetro que depende de la temperatura, y que puede obtenerse a partir del modelo de van der Waals:

$$B(T) = b - \frac{a}{RT}$$

El **factor de compresibilidad** ($Z = V_{\text{real}}/V_{\text{ideal}}$) se utiliza a menudo como indicador de cuán cercano o alejado al comportamiento ideal se encuentra un gas en determinadas condiciones.

d) Calcular el factor de compresibilidad para el H₂ y para el NH₃ en las condiciones del proceso Haber-Bosch (200 atm y 400 °C) tomando el volumen molar proporcionado por la ecuación de virial como aproximación al volumen molar real. Indicar cuál de los dos gases se acerca más al comportamiento ideal en las condiciones del proceso Haber-Bosch.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ



Z (H₂) = _____

Z (NH₃) = _____

Gas que se acerca más al comportamiento ideal: _____

e) Al igual que el agua, el NH₃ líquido se emplea también como solvente en síntesis química. **Escribir una ecuación química** que represente el proceso de autoprotólisis (o autoionización) del NH₃.

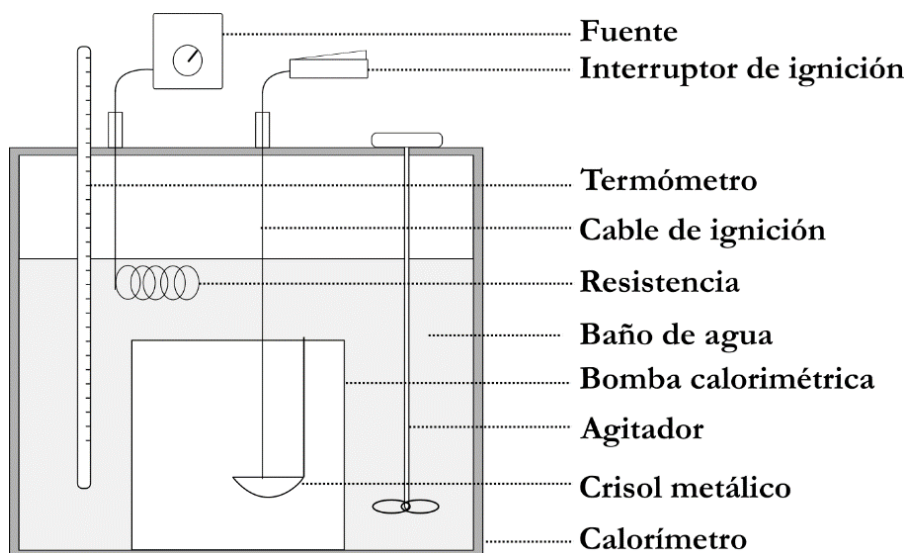
Si bien el desarrollo del proceso Haber-Bosch significó un hito en la historia de la humanidad, en la actualidad se está intentando reemplazar por otras fuentes de fertilizantes más amigables, dado que, debido a su toxicidad, el NH₃ presenta numerosos riesgos para el ambiente y para la vida terrestre y acuática. Además, el proceso Haber-Bosch representa entre el 3 y el 5 % de la demanda de gas natural mundial, por lo que libera grandes cantidades de CO₂ a la atmósfera, contribuyendo al cambio climático, y requiere de un gasto muy elevado de energía. Finalmente, la administración a los suelos de grandes cantidades de fertilizantes sintéticos provoca un desbalance químico y biológico, causando su deterioro. Junto con el uso de pesticidas como el glifosato, estas prácticas agrícolas son un riesgo para el ambiente y para la salud de todos los organismos. Estas problemáticas deben ser abordadas por las generaciones venideras de científicos y científicas.



Ejercicio 8 (Química Física)

Determinación experimental de la entalpía de combustión del naftaleno

El dispositivo de la figura fue construido para la determinación de la entalpía de combustión de compuestos orgánicos.



El experimento consiste en agregar una masa conocida del compuesto objetivo en el crisol metálico, inducir la combustión a partir del cable de ignición y determinar el cambio de temperatura del baño de agua, debido al calor liberado por la reacción. En este diseño, el agitador es fundamental debido a que permite que la temperatura del sistema se equilibre rápidamente. Se asume además que la agitación no entrega calor ni trabajo al sistema. Se considera que la bomba calorimétrica es diatérmica y de volumen constante, y que el calorímetro es adiabático y la presión dentro de él se mantiene constante. El sistema total no modifica su volumen, de modo que no ejerce ni recibe ningún tipo de trabajo de volumen.

Idealmente, el calor liberado por la reacción del compuesto orgánico que combustiona es recibido únicamente por el agua del baño, y el cambio de energía interna asociado al proceso es proporcional a la capacidad calorífica del agua a presión constante:

$$\Delta U = n_{H_2O} \bar{C}_{v,H_2O} \Delta T$$

Donde hemos asumido que \bar{C}_{p,H_2O} es independiente de la temperatura. Sin embargo, experimentalmente se tiene que los distintos componentes del dispositivo absorben calor no despreciablemente. Para tener esto en cuenta, se le asocia al equipo entero (incluyendo el agua del baño, la bomba calorimétrica, los reactivos, etc.), una capacidad calorífica efectiva, " C_K ".



$$\Delta U = C_K \Delta T$$

Esta constante se asume idéntica para la bomba con reactivos y con productos.

En este ejercicio nos centraremos en un experimento realizado para determinar la entalpía de combustión del naftaleno ($C_{10}H_8$), utilizando una bomba calorimétrica de 320 mL de capacidad.

El experimento se inicia colocando 0,450 g de naftaleno en el crisol metálico, cerrando la bomba calorimétrica e introduciendo 8 bar de oxígeno molecular a través de una válvula. Seguidamente, se sumerge la bomba calorimétrica dentro del baño de agua, se conectan los circuitos de la fuente y el dispositivo de ignición y se cierra el calorímetro.

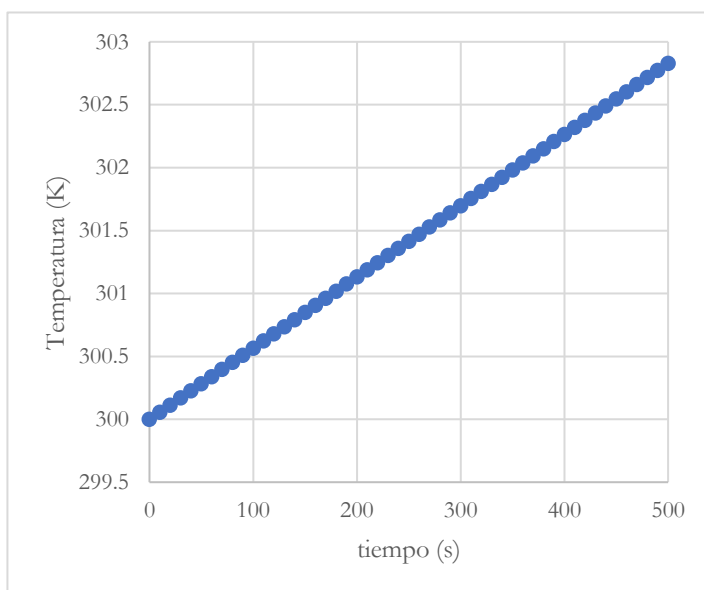
a) Antes de llevar a cabo la reacción, se desea determinar la capacidad calorífica efectiva del sistema. Para ello, utilizando la resistencia y la fuente externa, se entrega trabajo eléctrico al sistema, según la siguiente ecuación:

$$W_{el} = \frac{V^2 t}{R}$$

Donde V es el voltaje de la fuente (110 V), R es la resistencia (95 Ω) y t es el tiempo durante el cual se circula corriente.

Utilizando una resistencia de 95 Ω conectada a una fuente de 110 V, y determinando la temperatura a lo largo del calentamiento, se obtuvo el siguiente gráfico:

Sabiendo que el ajuste lineal de estos resultados da una pendiente de 0,0057 K/s, determina la capacidad calorífica efectiva, C_K , del sistema. Expresa tu resultado en unidades de kJ/K. Dato: $V^2/\Omega \equiv J/s$





$C_K =$ _____

b) Se lleva a cabo la reacción, iniciando la combustión externamente. En este proceso, además de consumirse completamente el naftaleno, se consume parte de un alambre de hierro anexado al cable de combustión. Esto se verifica abriendo el dispositivo e inspeccionando el contenido del crisol. Se determina en esta instancia que la masa de hierro consumida es de 0,0231 g, y que la temperatura, inicialmente en 300,0 K, aumenta 2,7 °C. Determina la energía interna de combustión del naftaleno a 300 K, asumiendo que el hierro del alambre se oxidó a Fe_2O_3 (energía interna de combustión de Fe a $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,5 \text{ kJ/g}$). Se sugiere construir un ciclo termodinámico apropiado. Si no pudiste resolver el ítem anterior, considera $C_K = 20 \text{ kJ/K}$. Expresa tu resultado en kJ/mol de naftaleno.



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

$$\Delta \bar{U}_{comb} = \underline{\hspace{2cm}}$$



- c) Determina la entalpía de combustión del naftaleno a 300 K, expresando tu resultado en kJ/mol de naftaleno. Si no pudiste resolver el ítem anterior, considera $\Delta\bar{U}_{comb} = -5500$ kJ/mol de naftaleno.

$$\Delta\bar{H}_{comb} = \underline{\hspace{2cm}}$$



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

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

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero	orden uno	orden 2
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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