



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 (25 puntos)

(a) Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría solicitada en cada caso:

- i. (CN) empleando Teoría de Orbitales Moleculares (construye el diagrama de OMs, calcula el Orden de enlace, y dibuja el último orbital ocupado por electrones)



- ii.* HF empleando teoría de Orbitales Moleculares (construye el diagrama de OMs, calcula el Orden de enlace, y dibuja el último orbital ocupado por electrones).

- iii.* P₄O₁₀ empleando Teoría de enlace de Valencia.



- iv.* $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ empleando estructuras de Lewis y Teoría de enlace de valencia. En esta especie, hay tres tipos de entornos químicos diferentes para los átomos de cloro.

- v.* As_4S_4 mediante estructuras de Lewis. En esta molécula, cada átomo de arsénico está unido a tres átomos, mientras que cada átomo de azufre sólo a dos. A su vez, todos los átomos de un mismo tipo son equivalentes químicamente.



(b) Justifica los siguientes hechos experimentales, de manera breve y clara.

i. La energía de enlace de los bihalógenos X_2 disminuye en la serie $Cl_2 > Br_2 > I_2$.

ii. La energía de enlace F-F es similar a la I-I.



iii. La hidrólisis de la especie NCl_3 genera como productos HClO y NH_3 .

iv. La mayoría de los sulfuros metálicos son insolubles.



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

RESERVADO PARA LA OAQ

- v.* El óxido de C(IV), CO_2 , es una molécula discreta y un gas a temperatura ambiente. El análogo de Si(IV), SiO_2 , es un sólido covalente.



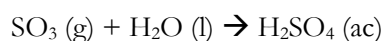
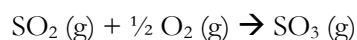
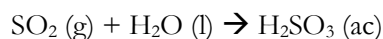
Ejercicio 2: Química Analítica (25 puntos)

La contaminación ambiental generada por la actividad humana es un problema que se intensificó a partir de la Revolución Industrial y del desarrollo de la producción en masa. Entre sus principales causas se destacan la quema de combustibles fósiles y el manejo inadecuado de residuos, ambos con efectos profundos y persistentes sobre los ecosistemas. Si no se toman medidas conscientes y sostenidas, corremos el riesgo de alcanzar un punto en el que los daños causados al ambiente sean difíciles de revertir.

Como científicos, y en particular como químicos, debemos desarrollar herramientas que permitan detectar, cuantificar y comprender esta problemática, a la vez que generamos evidencia clara y confiable que sustente la urgencia de actuar. Además, debemos aportar soluciones que permitan disminuir estos efectos y, a futuro, prevenirlos. En esta serie de ejercicios abordaremos algunos de estos desafíos desde la perspectiva de la química analítica.

Parte A: Lluvia ácida

La lluvia ácida es una consecuencia directa de ciertas actividades humanas, especialmente aquellas vinculadas con la quema de combustibles fósiles. En zonas industriales o de alta densidad poblacional, esta combustión libera contaminantes como dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Una vez en la atmósfera, estos gases se disuelven en diminutas gotas de agua y reaccionan químicamente, formando especies ácidas, que luego caen a la superficie terrestre. Por ejemplo, el dióxido de azufre puede seguir la siguiente secuencia de reacciones:



Para ser considerada como ácida, el pH del agua de lluvia debe ser menor a 5,60. Además de causar desequilibrios tanto en ecosistemas marítimos como terrestres, en entornos urbanos la lluvia ácida corroe materiales como el mármol, el cemento y ciertos metales.

En una zona boscosa cercana a un área industrial (**Zona I**) se recogieron 100 mL de agua de lluvia y se determinó la concentración de ácido sulfúrico: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$. En otra zona (**Zona II**) se determinó que además de ácido sulfúrico, el agua recogida contenía ácido sulfuroso, verificando que $[\text{H}_2\text{SO}_4] = [\text{H}_2\text{SO}_3] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

(a) Indicá si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F):

Datos: $K_{a2} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \times 10^{-2}$; $pK_{a1} (\text{H}_2\text{SO}_3) = 1,90$; $pK_{a2} (\text{H}_2\text{SO}_3) = 7,20$

1. El pH en la Zona II es prácticamente el mismo que en la Zona I , ya que los H^+ provenientes de la disociación del H_2SO_3 resultan despreciables frente a los del H_2SO_4 , por tratarse de un ácido débil.	
2. La concentración de H^+ en la Zona II será aproximadamente el doble de la Zona I .	

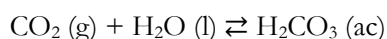


3. La concentración de H ⁺ en la Zona II será aproximadamente 1,5 veces mayor que la de la Zona I .	
4. Las especies con concentración apreciable en la solución de la Zona II serán únicamente HSO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ y H ⁺ .	
5. En la solución de la Zona II se verifica que [SO ₃ ²⁻] >> [HSO ₃ ⁻] y [SO ₄ ²⁻] >> [HSO ₄ ⁻].	
6. La lluvia recogida en la Zona II puede considerarse como lluvia ácida.	

Parte B: Acidificación Oceánica. El efecto del CO₂.

El impacto de los gases contaminantes no se limita solamente a la formación de lluvia ácida. Uno de los casos más relevantes a nivel global es el del dióxido de carbono (CO₂), también liberado masivamente por la combustión producto de la actividad humana. Este gas no sólo es uno de los principales responsables del efecto invernadero y, por ende, del calentamiento global, sino que también tiene consecuencias importantes sobre los océanos.

Los océanos actúan como un gran reservorio de CO₂, absorbiendo parte del exceso presente en la atmósfera y contribuyendo así a moderar su concentración. No obstante, cuando el CO₂ se disuelve en agua, puede reaccionar y formar ácido carbónico (H₂CO₃), generando una disminución del pH marino:



Este fenómeno, conocido como acidificación oceánica, altera los equilibrios químicos del agua de mar y sus ecosistemas. Por todos estos motivos, el Observatorio Mauna Loa, en Hawaii, realiza mediciones mensuales de la concentración de dióxido de carbono en el aire desde 1958. En las últimas décadas, los registros arrojan un alarmante aumento de entre 2 y 2,5 ppm por año. La última medición de dióxido de carbono registrada arrojó un valor de 425 ppm.

(b) En sistemas abiertos, una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de H₂CO₃ (ac) proveniente de la disolución del CO₂ puede considerarse aproximadamente constante. Calculá la concentración molar de H₂CO₃ disuelta en agua pura que se encuentra en equilibrio con el aire a una presión de 1 atm.

Datos: Constante de Henry del dióxido de carbono: $K_H (\text{CO}_2) = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$



$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \text{_____ M}$$

(c) Calculá el pH del agua pura en esas condiciones (en equilibrio con el aire a una presión de 1 atm) y la concentración total de carbonato en solución.

Datos: $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \times 10^{-11}$

(Si no pudiste resolver el ítem anterior, podés suponer que $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{Equilibrio}} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$)

$$\text{pH} = \text{_____}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{Total}} = \text{_____ M}$$

El agua de mar, a diferencia del agua pura, contiene una alta concentración de iones disueltos. Esta concentración se mide comúnmente en PSU (*Practical Salinity Unit*), que indica los gramos de sales disueltas por cada kilogramo de agua de mar. La salinidad promedio del océano es de aproximadamente 35 PSU. En la Tabla 1 se muestra el porcentaje que aportan algunos iones a la salinidad total, junto con sus concentraciones molares promedio:



Tabla 1. Porcentaje respecto de la salinidad total (35 PSU) y concentración molar promedio de algunos iones en el agua de mar.

Ion / Sistema	Porcentaje	Concentración
Na ⁺	30,8 %	0,480 M
Cl ⁻	55,3 %	0,559 M
Ca ²⁺	1,18 %	1,06 x 10 ⁻² M
HCO ₃ ⁻ Total	0,41 %	2,41 x 10 ⁻³ M
B(OH) ₃	0,076 %	-

El ácido bórico (B(OH)₃) puede reaccionar con el agua mediante una reacción de hidrólisis, generando el ion borato (B(OH)₄⁻). Aunque no son los más abundantes, los iones derivados del equilibrio del sistema carbonato y del ácido bórico juegan un papel crucial en la regulación del pH del agua de mar, que se mantiene en un valor aproximado de 8,1.

(d) Escribí la ecuación balanceada de la reacción de hidrólisis del ácido bórico.

(e) Calculá la concentración molar de ácido bórico y de borato en equilibrio presentes en el agua de mar.

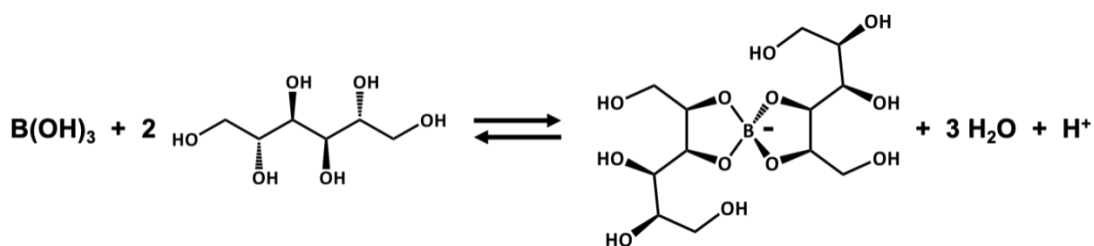
Datos: pH Agua de Mar = 8,1; Densidad Agua de mar = 1,025 g/mL
M_r (B(OH)₃) = 62 g/mol; K_a (B(OH)₃) = 7,9x10⁻¹⁰



$$[\text{B}(\text{OH})_3] = \text{_____ M}$$

$$[\text{B}(\text{OH})_4^-] = \text{_____ M}$$

La determinación de la concentración de ácido bórico en una solución mediante titulación directa no es sencilla y suele implicar un margen de error elevado. Por este motivo, se recurre a otros métodos. Uno de los más utilizados consiste en agregar un exceso de manitol, que reacciona con el ácido bórico formando ésteres de boratos y liberando protones. Luego, los protones liberados pueden titularse con una base fuerte.



(f) Calcúlala masa mínima de manitol que debe agregarse a 100,0 mL de una solución 1×10^{-3} M de ácido bórico, para que al menos el 50 % del mismo se encuentre formando el éster de borato.

Datos: M_r (Manitol) = 182 g/mol; Constante de equilibrio de la reacción: $K_{\text{Eq}} = 3,2 \times 10^{-4}$



Masa Manitol = _____ g

Otra opción para realizar la cuantificación de ácido bórico consiste en recurrir a una titulación conductimétrica. Este tipo de análisis volumétrico se basa en medir la conductividad eléctrica de la solución titulada a medida que se agrega un reactivo titulante. La conductividad total de la solución puede calcularse como la suma de las conductividades molares de cada ion (λ_i^0), multiplicadas por sus respectivas concentraciones $[\text{Ion } i]$:

$$\text{Conductividad} = \sum_i \lambda_i^0 \times [\text{Ion } i]$$

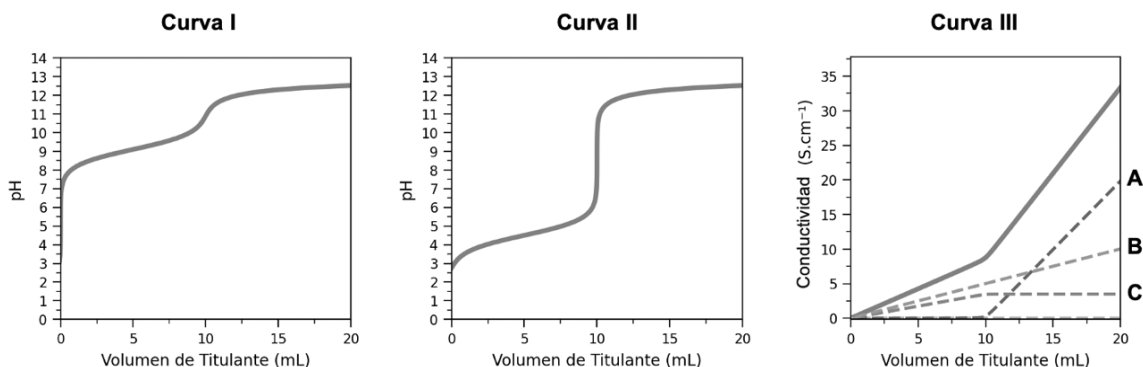
Para este sistema en particular, la conductividad de la solución en cualquier momento de la titulación puede calcularse como:

$$\text{Conductividad} = \lambda_{\text{H}^+}^0 \times [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}^0 \times [\text{OH}^-] + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \times [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{B}(\text{OH})_4^-}^0 \times [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

El valor de la conductividad molar (λ_i^0) es característico de cada ion y puede asumirse que se mantiene constante a lo largo de toda la determinación. Sin embargo, su concentración varía según sea consumido o generado durante la reacción de titulación. Debido a estas variaciones, la conductividad total de la solución también varía, generando cambios en la pendiente de la curva, fundamentalmente en las cercanías del punto de equivalencia. A partir de esto, es posible determinar el punto final de la titulación y, en consecuencia, la concentración del analito.

A continuación, se muestran tres gráficos correspondientes a diferentes titulaciones:

- **Curva I:** pH vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de una solución de $\text{B}(\text{OH})_3$ 0,100 M con NaOH 0,100 M.
- **Curva II:** pH vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de una solución de $\text{B}(\text{OH})_3$ 0,100 M con exceso de manitol, titulada con NaOH 0,100 M.
- **Curva III:** Conductividad total vs. volumen de titulante agregado para la titulación de 10,00 mL de $\text{B}(\text{OH})_3$ 0,100 M con NaOH 0,100 M. En este gráfico se muestra también en líneas punteadas la conductividad individual de tres iones que forman parte de esta titulación (curvas **A**, **B** y **C**).



(g) Marcá con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s:

1. En todos los casos el volumen gastado de titulante hasta alcanzar el punto de equivalencia es el mismo, ya que depende de la relación estequiométrica entre el ácido bórico y el hidróxido de sodio.	<input type="checkbox"/>
2. La titulación directa de $B(OH)_3$ con NaOH (Curva I) no puede realizarse utilizando un indicador visual para detectar el punto final, ya que el salto de pH es muy pequeño y poco abrupto, lo que genera un alto error en la determinación.	<input type="checkbox"/>
3. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH (Curva II) se puede utilizar verde de bromocresol como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 3,8 – 5,4).	<input type="checkbox"/>
4. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH (Curva II) se puede utilizar azul de timol como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 8,0 – 9,6).	<input type="checkbox"/>
5. En La titulación de $B(OH)_3$ + Manitol con NaOH (Curva II) se puede utilizar timolftaleína como indicador para detectar el punto final (Rango de Viraje: 9,3 – 10,5).	<input type="checkbox"/>
6. En la titulación conductimétrica (Curva III), la curva A corresponde a la conductividad del $B(OH)_4^-$, ya que su concentración comienza a aumentar de manera apreciable a un pH lo suficientemente básico, luego del punto de equivalencia.	<input type="checkbox"/>
7. En la titulación conductimétrica (Curva III), la curva B corresponde a la conductividad del Na^+ , ya que su concentración aumenta constantemente durante toda la titulación, a medida que se agrega titulante.	<input type="checkbox"/>
8. En la titulación conductimétrica (Curva III), la curva C corresponde a la conductividad del OH^- , ya que luego del punto de equivalencia el pH prácticamente deja de aumentar, por lo que $[OH^-]$ se mantiene relativamente constante.	<input type="checkbox"/>

Uno de los ecosistemas más afectados por la acidificación oceánica es el de los organismos que dependen del carbonato para formar estructuras calcáreas, como los corales y los moluscos. A medida que el pH del océano disminuye, la disponibilidad de iones carbonato se reduce, lo que dificulta la formación de aragonita, una forma cristalina del carbonato de calcio ($CaCO_3$), fundamental para la construcción de sus esqueletos.

(h) Calculá la solubilidad del carbonato de calcio en una solución acuosa regulada a pH 8,1.

Datos: $K_{a1}(H_2CO_3) = 4 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(H_2CO_3) = 5 \times 10^{-11}$; $K_{ps}(CaCO_3 \text{ Aragonita}) = 1 \times 10^{-9}$



$$S_{\text{CaCO}_3} (\text{pH} = 8,1) = \text{_____ M}$$

Para evaluar la posibilidad de calcificación en ambientes marinos, se utiliza un parámetro denominado *saturación de aragonita* ($\Omega_{\text{Aragonita}}$). Esta magnitud indica si el agua de mar favorece la precipitación o la disolución de la aragonita. Cuando $\Omega_{\text{Aragonita}} < 3$, los corales comienzan a sufrir estrés ya que no pueden calcificar eficientemente, mientras que si $\Omega_{\text{Aragonita}} < 1$, la situación se vuelve crítica ya que sus estructuras calcáreas comienzan a disolverse.

$$\Omega_{\text{Aragonita}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3 \text{ Aragonita})}$$

(i) Calcúlalo a partir de que pH se cumple que $\Omega_{\text{Aragonita}} < 1$ en el agua de mar.

Datos: $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \times 10^{-7}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5 \times 10^{-11}$; $K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3 \text{ Aragonita}) = 1 \times 10^{-9}$
Utilizá los datos de la Tabla 1 que consideres necesarios.



pH = _____

Parte C: Contaminación por Metales Pesados. El caso del Hg.

Otro tipo de contaminación oceánica proviene del vertido de desechos industriales, especialmente de metales pesados. Uno de los principales contaminantes es el mercurio. En el ambiente acuático, el mercurio inorgánico (Hg^{2+}) puede ser transformado por bacterias en metilmercurio (CH_3Hg^+). Este compuesto altamente tóxico es soluble en lípidos, por lo que se acumula en los tejidos de los organismos acuáticos, como los peces. A medida que los peces grandes se alimentan de peces pequeños, la concentración de mercurio aumenta progresivamente (fenómeno conocido como biomagnificación). Cuando los seres humanos consumen estos peces contaminados, el mercurio puede acumularse en el cuerpo y provocar daños en el sistema nervioso, los riñones y afectar el desarrollo fetal.

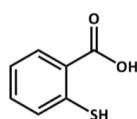


35ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 3 ENTRENADOS
EXAMEN

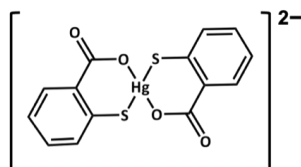
RESERVADO PARA LA OAQ

La estrategia para cuantificar mercurio en aguas costeras consiste en oxidar el metilmercurio utilizando un oxidante fuerte, como ácido nítrico concentrado y caliente, con el objetivo de transformarlo en ion Hg^{2+} . Luego, se forma un complejo con ligandos selectivos para este metal. A continuación, se realiza una extracción con un solvente orgánico inmiscible con el agua, como el tolueno. Una vez aislado el complejo en la fase orgánica, se puede cuantificar el mercurio mediante algún método analítico apropiado.

Uno de los primeros métodos desarrollados utilizaba cloruro como ligando, el cual forma un complejo con Hg^{2+} de estequiometría metal:ligando 1:4. El principal problema de utilizar cloruros como ligandos es que forman complejos con muchos metales, por lo que la selectividad hacia el mercurio es baja. Por lo tanto, se recurrió al empleo de otras moléculas más específicas. Un ligando sencillo y ampliamente utilizado con este fin es el ácido tiosalicílico (H_2TSA). El ácido tiosalicílico es un ácido diprótico. Cuando se encuentra completamente desprotonado (TSA^{2-}) puede formar complejos con el mercurio de estequiometría metal:ligando 1:2.



Ligando



Complejo

(j) Se toma una muestra de 10,00 mL que contiene una concentración total de mercurio: $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Total}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$. Se sigue el protocolo previamente descrito, agregando 10,00 mL de una solución de H_2TSA $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, ajustada a pH 10,5. Calculá la concentración de mercurio libre ($[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Libre}}$) una vez alcanzado el equilibrio.

Datos: $\text{pK}_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{TSA}, \text{ácido carboxílico}) = 3,6$; $\text{pK}_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{TSA}, \text{tiofenol}) = 8,2$; $K_f([\text{Hg}(\text{TSA})_2^{2-}]) = 3 \times 10^{33}$
Podés considerar volúmenes aditivos.

$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{Libre}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$



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

RESERVADO PARA LA OAQ

Si se trabaja a pH ácido, el ligando tiende a permanecer protonado, lo que reduce su capacidad de coordinar con el metal. Esto se traduce en una disminución aparente de su afinidad por el metal. Por este motivo, en la práctica no se utiliza la constante de formación termodinámica (K_f) sino la constante de formación condicional o efectiva (K_f'), que depende del pH. Esta constante condicional se define como:

$$K_f' = \alpha_{\text{TSA}^{2-}} \times K_f$$

donde $\alpha_{\text{TSA}^{2-}}$ es la fracción del ligando en su forma completamente desprotonada.

(k) Si una solución de ácido tiosalicílico se encuentra regulada a pH 6, calculá el valor de $\alpha_{\text{TSA}^{2-}}$ y la constante de formación condicional del complejo con mercurio (K_f') a ese pH.

Datos: $\text{p}K_{a1}$ (H_2TSA , ácido carboxílico) = 3,6; $\text{p}K_{a2}$ (H_2TSA , tiofenol) = 8,2; K_f ($[\text{Hg}(\text{TSA})_2]^{2-}$) = 3×10^{33}

$$\alpha_{\text{TSA}^{2-}} (\text{pH} = 6) = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$K_f' (\text{Hg}(\text{TSA})_2^{2-}) (\text{pH} = 6) = \underline{\hspace{2cm}}$$

El ligando H_2TSA es una muy buena opción para cuantificar Hg^{2+} , ya que, si bien puede formar complejos con otros metales como $[\text{Zn}(\text{TSA})_2]^{2-}$ o $\text{Cu}(\text{TSA})$, su afinidad por esos metales es mucho menor comparada con la que presenta hacia el mercurio.

(l) Ordená las siguientes soluciones de acuerdo con su pMetal decreciente completando con la letra de cada solución en el recuadro correspondiente:

Solución A: $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{TSA})_2]$ en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



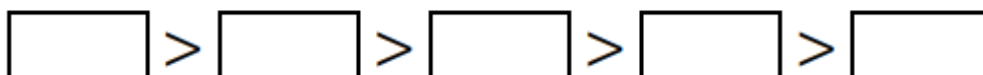
Solución B: $K_2[Hg(TSA)_2]$ en concentración 0,01 M, con KCl 0,01 M, regulada a pH 10,5.

Solución C: $K_2[Hg(TSA)_2]$ en concentración 0,01 M, regulada a pH 8,2.

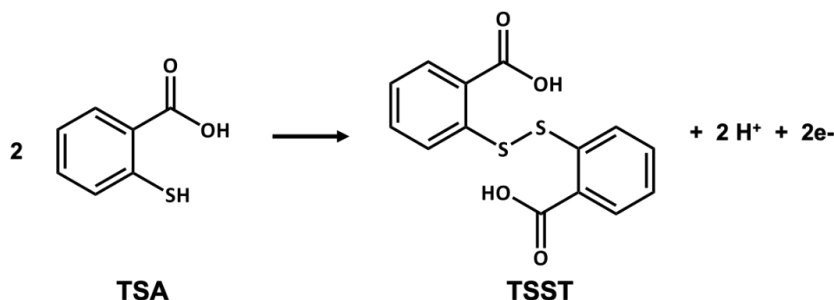
Solución D: $K_2[Zn(TSA)_2]$ en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

Solución E: $Cu(TSA)$ en concentración 0,01 M, regulada a pH 10,5.

Datos: pK_{a1} (H_2TSA , ácido carboxílico) = 3,6; pK_{a2} (H_2TSA , tiofenol) = 8,2
 $K_f ([Hg(TSA)_2]^{2-}) = 3 \times 10^{33}$; $K_f ([Zn(TSA)_2]^{2-}) = K_f (Cu(TSA)) = 1 \times 10^{11}$



Para cuantificar el H_2TSA en exceso, puede recurrirse a una titulación redox, aprovechando la capacidad del ácido tiosalicílico para oxidarse. En este tipo de análisis, el titulante más utilizado es el I_2 , que actúa como agente oxidante.



(m) Escribí la ecuación redox correctamente balanceada que ocurre entre el I_2 y el ácido tiosalicílico.

(n) En un determinado procedimiento, se tomaron 5,00 mL de una solución de Hg^{2+} 0,010 M, a la que se le agregaron 20,00 mL de una solución de H_2TSA 0,010 M regulada a un pH adecuado. Luego, se cuantificó el exceso de ligando mediante una titulación con I_2 5×10^{-3} M. Calculá el volumen de solución de I_2 que se gastará en esta titulación. Podés considerar volúmenes aditivos.



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

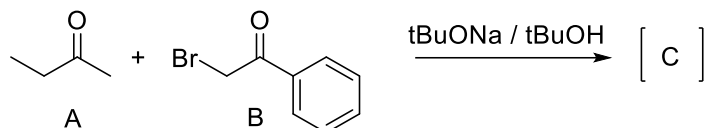
RESERVADO PARA LA OAQ

$V_{\text{Solución}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mL}$



Ejercicio 3: Química Orgánica (25 puntos)

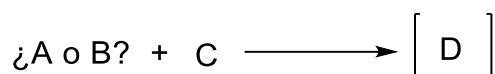
A. Cuando se hacen reaccionar al compuesto **A** con el compuesto **B** en medio básico, dado por el reactivo tBuONa/tBuOH, se produce la desprotonación de uno de los dos compuestos en el átomo de carbono en posición α al grupo carbonilo.



(a) ¿Cuál será el compuesto más reactivo? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero. Dibuja la estructura del intermediario aniónico **C** en el correspondiente casillero.

A	<input type="checkbox"/>	C	<input type="text"/>
B	<input type="checkbox"/>		

El anión **C** es un nucleófilo adecuado para atacar al átomo de carbono más electrofílico presente en el otro reactante para dar el intermediario **D**.



(b) Dibuja en el correspondiente casillero la estructura del compuesto **D** e indica, con la ayuda de flechas, el movimiento de electrones en dicho proceso.

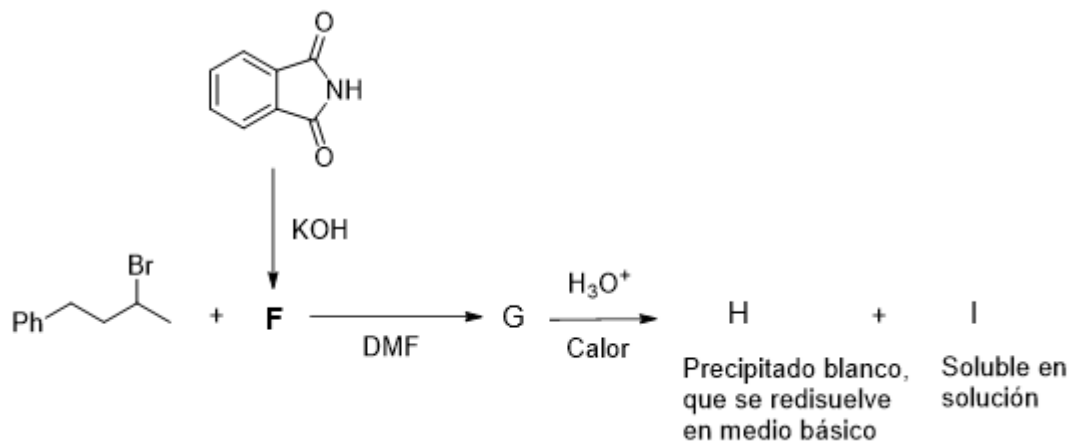
(c) El intermediario **D** presenta espontáneamente un ataque nucleofílico intramolecular. Dibuja, en el correspondiente casillero, la estructura del producto final **E** que se forma en esta etapa.

E



B. La síntesis de aminas primarias se lleva a cabo eficientemente a partir de un halogenuro de alquilo adecuado mediante el método de Gabriel. Para ello se usan ftalimidas, las cuales son compuestos que tienen propiedades ácido – base y que en medio ácido fuerte y calor se hidrolizan tal cual se muestra en el siguiente esquema:

Para ilustrar el método de Gabriel, se llevó a cabo la siguiente secuencia de reacciones:



(a) Dibuja las estructuras de los compuestos F – D en los correspondientes recuadros.

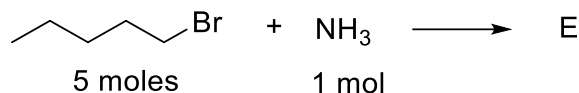
F	I
H	I

(b) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de F a G? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente casillero.

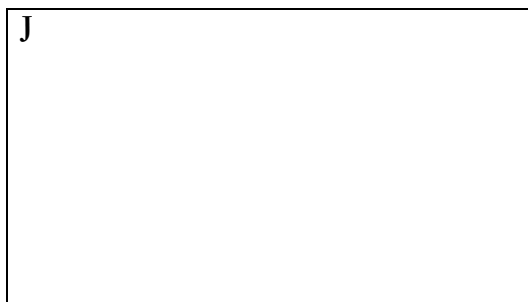
- i) SN_1 ii) Adición electrofílica iii) SN_2
- iv) E_1 iii) SNA



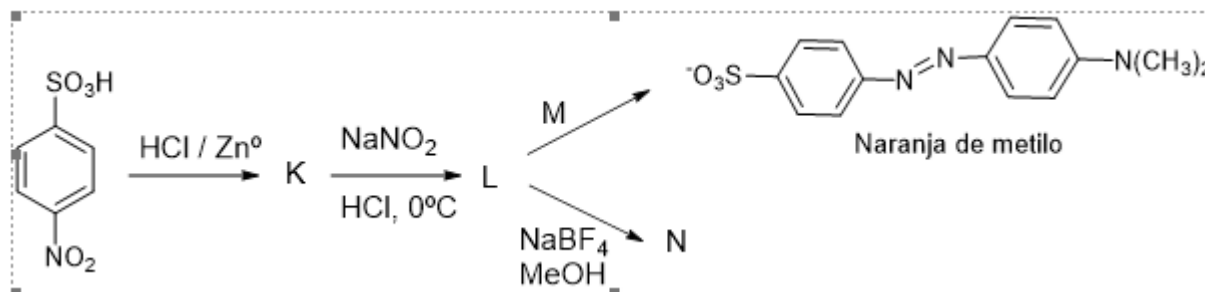
Los halogenuros de alquilo también reaccionan con amoníaco, pero, dependiendo de la estequiometría de los reactantes, los productos que se forman son diferentes.



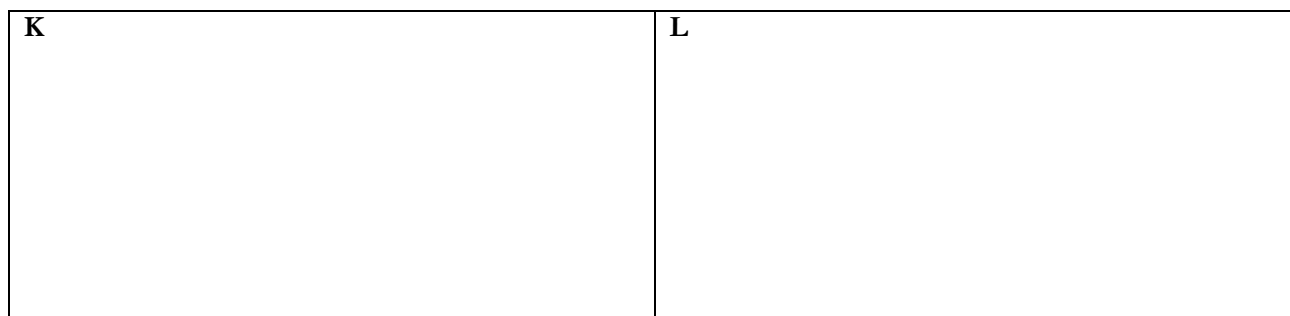
(c) Dibuja la estructura del compuesto **J** en el correspondiente casillero.



Las sales de bencendiazonio son intermediarios útiles para la síntesis de colorantes diazoicos y, por ejemplo, para la síntesis de halogenuros de arilo. Con el objeto de ilustrar la versatilidad de estos compuestos, se realizaron las siguientes reacciones:



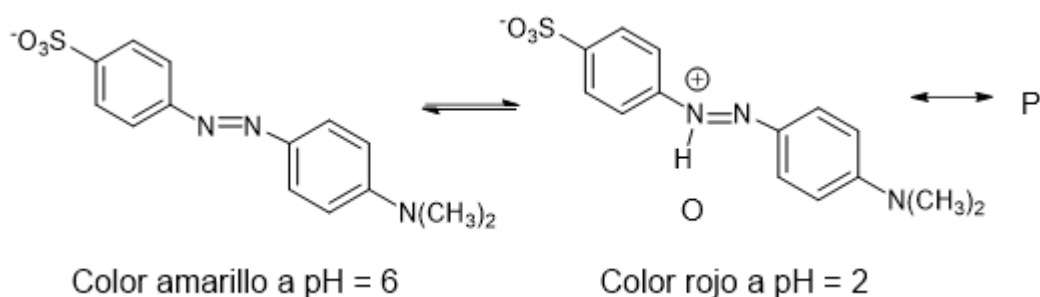
(d) Dibuja las estructuras de los compuestos **K – N** en los correspondientes recuadros.





M	N
---	---

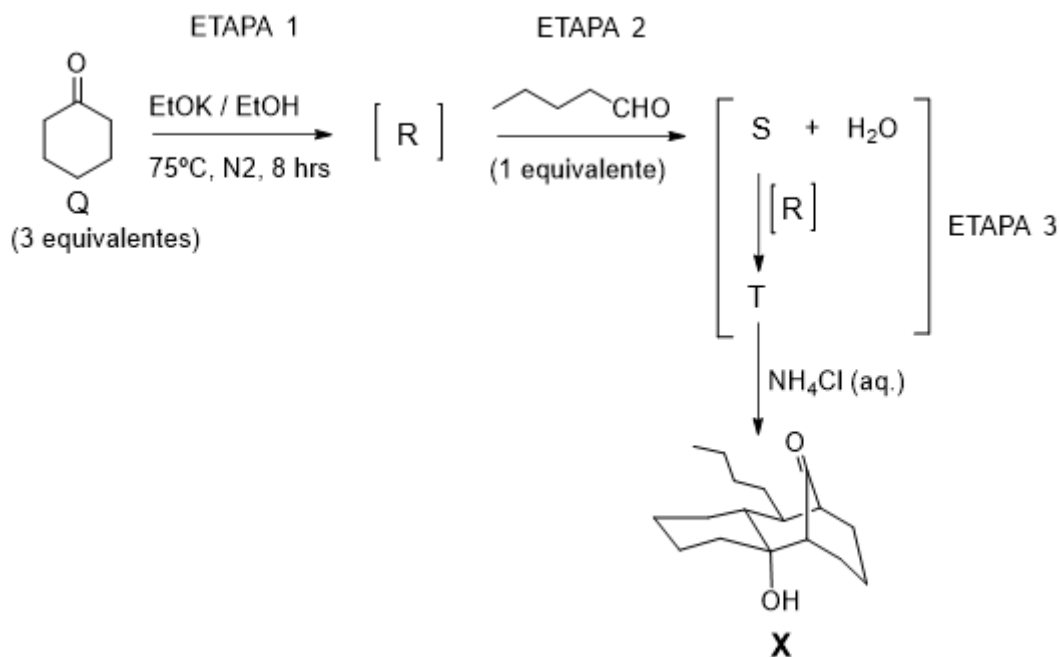
El naranja de metilo es un colorante diazoico que se utiliza en química analítica como indicador ácido – base. El rango de valores de pH donde se produce el cambio de color del indicador es entre 3 y 4,4.



(e) Dibuja la estructura resonante del compuesto **O** en el correspondiente recuadro

P

C. El compuesto X es un homólogo de la familia de los terpenos de origen sintético. En un laboratorio de Química Orgánica decidieron sintetizarlo de acuerdo con la secuencia sintética que se muestra en el Esquema.



(a) Dibuja la estructura de los intermediarios **R** y **S** en los siguientes recuadros:

R	S

En la **ETAPA 3** de la secuencia sintética ocurre una adición de Michael.

(b) ¿Cuál es el aceptor de Michael? Marca con una cruz (X) en el correspondiente casillero.

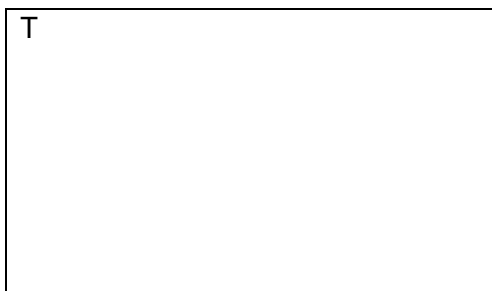
R: S:

(c) ¿Cuál es el nucleófilo? Marca con una cruz (X) en el correspondiente casillero.

R: S:



(d) Dibuja la estructura del intermediario **T** en el correspondiente casillero.

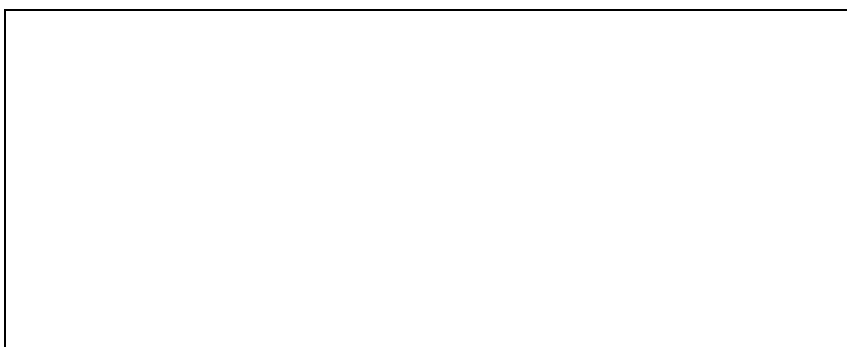


El intermediario **T** es una molécula simétrica y dada las condiciones básicas de la reacción, éste existe como un intermediario enolato.

(e) Mediante la ayuda de flechas, muestre el movimiento de electrones que dan origen al compuesto terpénico **X**.



(f) ¿Qué productos se forman al tratar al compuesto **X** con HCl / THF a 60°C? Dibújalos en el correspondiente recuadro.





Ejercicio 4: Química Física (25 puntos)

Parte I

El yodo se utiliza ampliamente en medicina como antiséptico. Dado que la solubilidad de este compuesto en agua es bastante baja (se necesitan 3450 mL de agua para disolver 1,00 g de I₂), en la práctica se usan soluciones etanólicas de yodo y solución de *Lugol* (que describiremos más adelante).

(a) Calcular la concentración molar (M) del I₂ en una solución acuosa saturada (considerará que el volumen no cambia al disolverse el I₂).

Cuando una solución acuosa se pone en contacto con un solvente orgánico inmiscible, ocurre un proceso denominado “partición”, que consiste en que parte del soluto migra de la solución acuosa a la fase orgánica. Por ejemplo, usando CCl₄ como solvente, se establece el equilibrio:



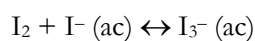
que se describe mediante la constante de equilibrio de ese proceso, a la que llamaremos “constante de distribución” (K_d).

Se añadió una cierta cantidad de CCl₄ a la solución saturada de I₂ en agua, y luego de establecerse el equilibrio de partición se separaron las dos fases (este método de separación se denomina “extracción líquido-líquido”). El porcentaje en masa de I₂ en la fase orgánica resultó ser 57,2 veces mayor que en la fase acuosa.

(b) Calcular K_d para la distribución del I₂ entre la fase acuosa y el CCl₄. Considerará que las densidades de las soluciones acuosas son iguales a la del agua (1,00 g/mL) y las de las soluciones orgánicas, iguales a la densidad del CCl₄ (1,59 g/mL). (Recuadro en la página siguiente)



La solución de Lugol es una solución de I_2 en una solución acuosa de KI al 10 % en masa. En esta solución, la solubilidad del I_2 aumenta debido a la formación de I_3^- , según la ecuación:



Para determinar la constante de equilibrio de esta reacción (K_e), se tomaron 100 mL de la solución de Lugol (considerará que su densidad es 1,00 g/mL) y se extrajeron con 50 mL de CCl_4 . Se determinó mediante titulación redox que la concentración de **iodo total** ($I_2 + I_3^-$) en las fases acuosa y orgánica luego de la extracción resultó ser 0,174 M y 0,0463 M respectivamente.

(c) Calcular el valor de la constante K_e . Si no pudiste resolver el ítem (b), considerará $K_d = 150$.



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

RESERVADO PARA LA OAQ

A large empty rectangular box intended for the student's answers.



Parte II

El agua de mar es un sistema complejo que contiene variedad de iones, compuestos orgánicos, inorgánicos y gases disueltos, como también pequeñas partículas de sólidos que se encuentran en suspensión. La solubilidad de un gas en un líquido está dada por la *ecuación de Henry*:

$$C_m = p \times K_H$$

En esta ecuación, C_m es la concentración molar del gas en la solución, p es la presión parcial del mismo gas en contacto con el líquido, y K_H es la *constante de Henry*, que depende de la identidad del gas, del solvente, y de la temperatura.

(a) Calcular las solubilidades de estos cuatro componentes del aire en base a la información de la tabla, y ordenar los gases según el resultado obtenido. Considera que la presión atmosférica es 1 atm. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente los resultados** a la tabla.

	Menor solub.	→		Mayor solub.
Gas				
Solub. (M)				

Datos:

	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂
K _H en agua a 25 °C (M · atm ⁻¹)	6,1 × 10 ⁻⁴	1,3 × 10 ⁻³	1,4 × 10 ⁻³	3,4 × 10 ⁻²
Fracción molar en el aire	0,78	0,21	9,3 × 10 ⁻³	4,0 × 10 ⁻⁴

La solubilidad de un gas en agua depende, además de su identidad, de la temperatura y de su presión parcial, de la **concentración de electrolito**. En soluciones de electrolitos la solubilidad es menor que en agua pura. Esto se debe a las interacciones de los iones con las moléculas de agua. Este efecto se conoce como *salting-out*. Para el O₂, la dependencia de su solubilidad con la concentración de sal está dada por:

$$\log C_m = \log C_m^\circ - \frac{1}{2} \times \sum (C_i \times Z_i^2 \times H_i)$$

En esta ecuación, C_m es la concentración molar del gas en la solución de electrolito y C_m° es la concentración molar del gas en ausencia de electrolito. El último término de la ecuación, $\sum (C_i \times Z_i^2 \times H_i)$, significa que hay que sumar, para todos los iones que conforman la solución, el producto de: su concentración molar (C_i), el valor absoluto de su carga al cuadrado (Z_i^2) y una constante específica de cada ion (H_i), cuyos valores figuran en la tabla de la página siguiente.

(b) Calcular la solubilidad del O₂ en el agua de mar. La concentración de los iones mayoritarios se muestra en la tabla a continuación. Si no pudiste resolver el ítem (a), considera que la solubilidad del O₂ en agua pura es 3,00 × 10⁻⁴ M.



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

RESERVADO PARA LA OAQ

Datos:

	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺
C_i (M)	0,560	0,481	0,0541	0,0289	0,0106	0,0105
H_i (M⁻¹)	3,00	- 1,27	- 0,76	4,35	- 1,22	- 2,33



La **conductividad** se refiere a la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica. En el caso de las soluciones acuosas de electrolitos, la conductividad de la solución se debe al movimiento de sus iones bajo la acción de un campo eléctrico, dependiendo de la intensidad con la que son atraídos a los polos y su concentración. La conductividad de una solución acuosa se representa con el símbolo κ , y se determina experimentalmente mediante un dispositivo denominado *conductímetro*. Las **unidades** de la conductividad son “**siemens (S)**” \cdot **distancia**⁻¹. Por ejemplo, el agua pura tiene una conductividad de $5,50 \times 10^{-2} \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (es decir, $5,50 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) a 25 °C.

Para un determinado soluto, la conductividad de la solución que lo contiene depende principalmente de su concentración y de la temperatura. Se define la **conductividad molar**, representada por el símbolo Λ_m , que corresponde a la **conductividad de un mol de electrolito** a una determinada temperatura:

$$\Lambda_m = \kappa \times C_m^{-1}$$

En esta ecuación, κ es la conductividad y C_m es la concentración molar del soluto. Las unidades de la conductividad molar son $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

(c) Calcular la conductividad molar de la muestra de agua de mar, considerando que se trata de una solución de NaCl de $C_m = 0,600 \text{M}$, sabiendo que la conductividad determinada experimentalmente fue $\kappa = 3,35 \times 10^4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Desde el punto de vista teórico, las conductividades molares para distintos electrolitos pueden calcularse mediante la siguiente ecuación:



$$\Lambda_m = \nu_{\text{catión}} \times \lambda_{\text{catión}} + \nu_{\text{anión}} \times \lambda_{\text{anión}}$$

En esta ecuación λ representa la conductividad molar de cada uno de los iones por separado, y ν representa el subíndice (**con signo positivo**) de cada uno de los iones en la fórmula química del electrolito. En otras palabras, lo que indica esta ecuación es que puede pensarse que la conductividad molar del electrolito recibe un aporte debido a la conductividad del catión y otro debido a la conductividad del anión, y que ambos pueden calcularse por separado, y sumarse.

(d) Sabiendo que las conductividades molares en agua a 25 °C del catión y del anión son $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, calcular la conductividad molar (Λ_m) para el NaCl. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

Conductividad molar del NaCl (Λ_m) = _____ S · cm² · mol⁻¹

La diferencia en los resultados obtenidos entre la determinación experimental (ítem (c)) y el cálculo teórico (ítem (d)) se debe a que el segundo no contempla la forma en que las interacciones entre los iones afectan la conductividad, lo cual es particularmente importante a concentraciones elevadas, como la del agua de mar.

La conductividad molar es importante ya que también permite comparar soluciones de distintos electrolitos mediante un cálculo sencillo.

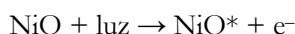
(e) Sabiendo que las conductividades molares en agua a 25 °C del catión y del anión son $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 80,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, calcular la conductividad molar (Λ_m) para el Na₂SO₄, otro componente importante del agua de mar. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

Conductividad molar del Na₂SO₄ (Λ_m) = _____ S · cm² · mol⁻¹

En los últimos años se ha puesto especial interés en el agua de mar como fuente de agua potable, ante la demanda creciente debida a la contaminación y al crecimiento de la población mundial. Sin embargo, la mayoría de los métodos de **desalinización** consumen mucha electricidad, y algunos generan CO₂, agravando la crisis climática.

En un trabajo científico del año 2023, investigadores chinos idearon un método de desalinización basado en la energía solar. El dispositivo creado consiste en una celda electroquímica con un **ánodo de TiO₂**, un **cátodo de NiO**, y una *unidad de desalinización por flujo redox* entre ambos electrodos.

Los electrodos son **fotoelectrodos**, debido a que tienen la capacidad de generar una corriente de electrones a partir de la luz, sin necesidad de utilizar una fuente externa. El proceso se basa en una **cadena de reacciones redox** en la que los electrones se transfieren **de un par redox al siguiente**. En el **fotocátodo** de NiO, el inicio del proceso puede representarse de la siguiente manera:





En esta ecuación, NiO* se refiere a una unidad del fotocátodo que ha cedido un electrón. Estos electrones no circulan por el circuito externo, sino que son transferidos al par redox siguiente, formado por las especies I₃⁻ y I⁻. Finalmente, los electrones se transfieren al último par redox, formado por las especies [Fe(CN)₆]³⁻ y [Fe(CN)₆]⁴⁻. De esta manera, se “recicla” la capacidad del par I₃⁻ / I⁻ para absorber, y posteriormente transferir, más electrones.

(f) Escribir hemiecuaciones químicas que representen los procesos de transferencia de electrones en estos dos pares redox. No incluyas los estados de agregación.

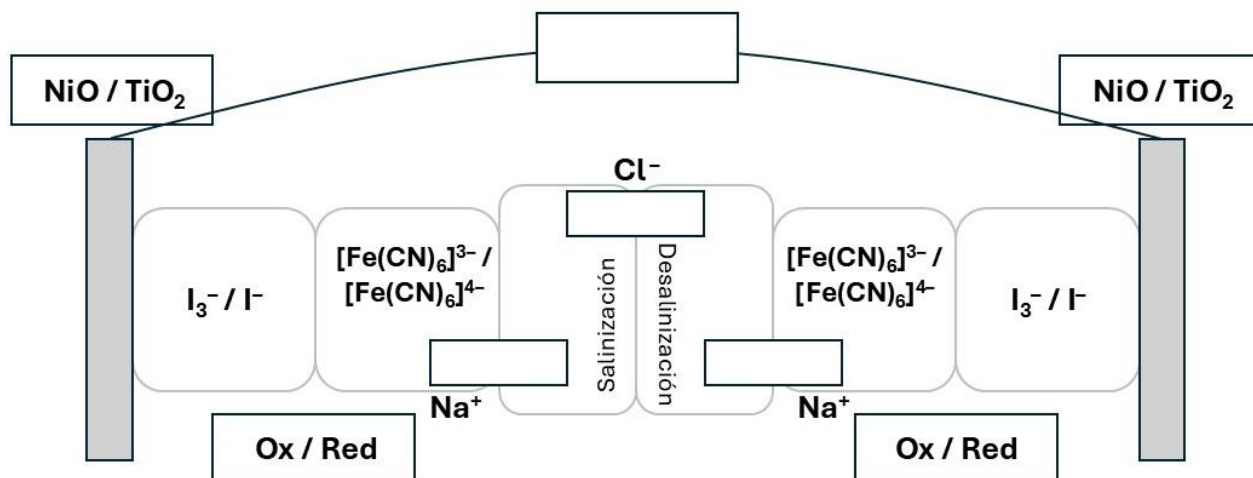
La clave del método de desalinización radica en tener en cuenta los contraiones en las ecuaciones redox. En este caso, uno de los procesos puede escribirse de esta manera:



Por lo que, en resumen, todo el proceso que describimos consume Na⁺ del **lado cátodico** del dispositivo, generando una **deficiencia de este ion y de cargas positivas** en la cámara que contiene [Fe(CN)₆]³⁻ y [Fe(CN)₆]⁴⁻ del lado del cátodo. Por otro lado, en el **fotoánodo** de TiO₂ también se generan electrones por acción de la luz, que circulan por el **circuito externo** hacia el fotocátodo, ocurriendo los procesos inversos a los descriptos.

Como se observa en el esquema de la página siguiente, en el centro del dispositivo existe una cámara en la que ocurre la **desalinización**, por la que circula el **agua de mar**, y otra cámara por la que circula agua que, como resultado del proceso, **augmenta su concentración de sales** (este agua se desecha). Ambas cámaras están separadas por una membrana que permite la **migración de iones Cl⁻** entre ellas. Por otro lado, estas dos cámaras se encuentran separadas de las cámaras que contienen [Fe(CN)₆]³⁻ y [Fe(CN)₆]⁴⁻ por una membrana que permite la **migración de iones Na⁺**. Como resultado de la acumulación y deficiencia de iones Na⁺ que describimos anteriormente, se produce una **migración de iones** entre estas cámaras para compensar el exceso o deficiencia de carga, según corresponda.

(g) En base a toda la información proporcionada, completar el esquema. Para ambos electrodos, marcar con un círculo si corresponde a la oxidación (Ox) o la reducción (Red), y de qué material está formado cada uno (NiO o TiO₂). Indicar con una flecha hacia la derecha o hacia la izquierda en qué sentido circulan los electrones por el circuito externo. Indicar con una flecha hacia la derecha o hacia la izquierda en qué sentido circulan los iones indicados.



Para poner a prueba el funcionamiento del dispositivo de desalinización, se desalinizó una muestra de agua de mar, y se determinó su conductividad antes y después del proceso. Supondremos nuevamente que el agua de mar es una solución de **NaCl**. La relación entre la conductividad (κ) y la concentración molar (C_m) del NaCl está dada por la siguiente ecuación determinada experimentalmente:

$$\kappa = 80,96 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \times C_m$$

En esta ecuación, las unidades de C_m son **M** y las unidades de κ son **mS · cm⁻¹**.

(h) El dispositivo funcionó durante 300 minutos, registrándose una corriente de 5,53 mA. La conductividad de la muestra de agua de mar antes del tratamiento fue de 54,6 mS · cm⁻¹, y se alcanzó al final del tratamiento una conductividad de 1,5 mS · cm⁻¹ (que es un valor que se considera aceptable para el agua de consumo). Calcular qué volumen de agua de mar pudo tratarse en estas condiciones.



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

RESERVADO PARA LA OAQ

Empty rectangular box for the exam content.



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$C_i = K_H p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$</p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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