



35^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
10 DE SEPTIEMBRE DE 2025
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2-BIS
EXAMEN

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

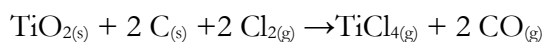
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

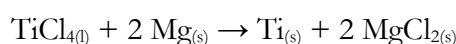
El titanio es un metal sumamente resistente y ampliamente utilizado a escala industrial. No obstante, su obtención ha sido uno de los mayores retos encontrados por la humanidad. A diferencia de otros metales, la reducción de sus óxidos con carbono no es viable. Actualmente, la obtención del Ti se realiza a través del conocido *método de Kroll*.

Este proceso parte del mineral rutilo conformado por TiO_2 , y consta de **dos etapas**:

- El $\text{TiO}_{2(s)}$ es convertido en $\text{TiCl}_{4(g)}$ a 800°C mediante el uso de $\text{C}_{(s)}$ y $\text{Cl}_{2(g)}$ (**reacción 1**):



- Seguidamente el $\text{TiCl}_{4(g)}$ es separado, condensado y finalmente reducido con $\text{Mg}_{(s)}$ para dar lugar al $\text{Ti}_{(s)}$ y $\text{MgCl}_{2(s)}$ como subproducto (**reacción 2**):



- Calcule el $\Delta_r H^\circ$ para las **reacciones 1 y 2**.
- Determine el ΔH° global del proceso por mol de $\text{TiO}_{2(s)}$ convertido a $\text{Ti}_{(s)}$.
- ¿Cómo esperas que sea el signo de $\Delta_r S^\circ$ a 800°C para la reacción 1? Justifica brevemente.
- ¿Por qué crees que el TiO_2 se presenta como un sólido a 800°C , mientras que el TiCl_4 resulta ser un gas? Justifica brevemente.

El TiO_2 presenta *polimorfismo*. Esto significa que el TiO_2 puede existir en más de una forma cristalina, donde difieren el arreglo tridimensional de los átomos de Ti y O en el cristal. La anatasa, otra forma cristalina del TiO_2 , es la forma más estable a temperatura ambiente. No obstante, mediante calentamiento es posible transformarla en rutilo.

- Determine a partir de qué temperatura una muestra de anatasa puede transformarse espontáneamente en rutilo.



Datos:

$$\Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{rutilo}) = -945 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{anatasa}) = -954 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ (\text{MgCl}_{2(s)}) = -641,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

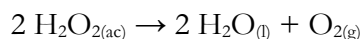
$$\Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(g)}) = -763 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{TiCl}_4) = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{TiO}_{2(g)}, \text{anatasa}) = 33,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S^\circ (\text{TiO}_{2(g)}, \text{rutilo}) = 50,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

En todos los casos, podés suponer que los ΔH° y las S° no dependen de T.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente según:



Esta reacción resulta ser considerablemente lenta. Sin embargo, en presencia de iones yoduro, la reacción es catalizada y su velocidad se incrementa significativamente.

Se llevó a cabo un estudio cinético de este proceso en presencia de I^- . Para ello, se realizaron distintos experimentos a 298 K con concentración de I^- variable, donde se midió la concentración de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})}$ a distintos intervalos de tiempo t. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Experimento 1: $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ M}$

t / s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	0,500	0,352	0,249	0,175	0,124	0,087	0,062	0,043	0,031	0,021	0,015

Experimento 2: $[\text{I}^-] = 0,05 \text{ M}$

t / s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	0,500	0,420	0,352	0,296	0,249	0,208	0,175	0,147	0,124	0,104	0,087

- Determine los órdenes de reacción para el I^- y el H_2O_2 y escriba la ley de velocidad experimental.
- Determine el valor de la constante de velocidad a 298 K.
- En un tercer experimento, empleando las mismas concentraciones iniciales de H_2O_2 e I^- que en el experimento 1 pero aumentando la temperatura a 315 K, se observa un incremento del 50% de la velocidad de reacción con respecto a su valor a 298 K. Determine la energía de activación E_a de la reacción estudiada.

El H_2O_2 es el subproducto de ciertos procesos celulares. Sin embargo, esta molécula debe ser rápidamente eliminada ya que altas concentraciones de este compuesto resultan ser tóxicas. Las células presentan en su interior un catalizador biológico llamado *peroxidasa* que, al igual que los iones I^- , acelera su descomposición de una manera sumamente eficaz.

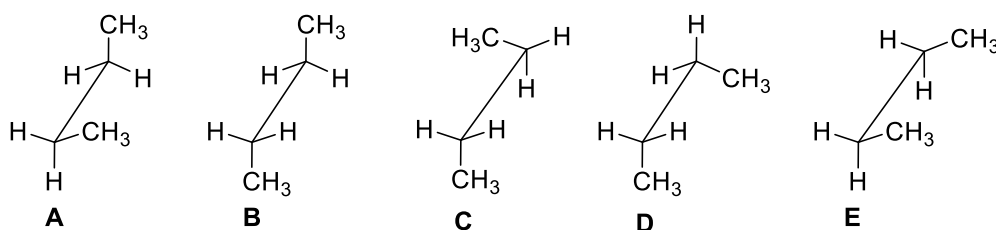
- (d) Determine la concentración de peroxidasa requerida para lograr que la velocidad de descomposición de H_2O_2 sea igual a la obtenida por una solución 0,1M de I^- . Suponé que ambas reacciones de descomposición presentan el mismo orden de reacción en H_2O_2 y en el catalizador.

Datos: La constante cinética para la descomposición del H_2O_2 catalizado por peroxidasa (k_{perox}) vale $1100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Si no pudiste resolver el ítem (b), suponé que para la reacción de descomposición catalizada por ioduro (k_{ioduro}) vale $1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ejercicio 3 (30 Puntos)

El análisis conformacional de moléculas orgánicas es crucial porque predice la estabilidad y reactividad de las moléculas al identificar sus diferentes "formas" o conformeros, permitiendo entender cómo la disposición espacial de los átomos influye en sus propiedades químicas y biológicas. Su importancia se refleja en el diseño de fármacos, la predicción de la selectividad en reacciones químicas, y la comprensión de la actividad de enzimas y proteínas, que dependen de su estructura tridimensional.

1. Dadas las siguientes conformaciones del n-butano. Indique:



- (a) Cuáles conformaciones son isoenergéticas:
 (b)Cuál es la de menor energía:
 (c)Cuál es la de mayor energía:

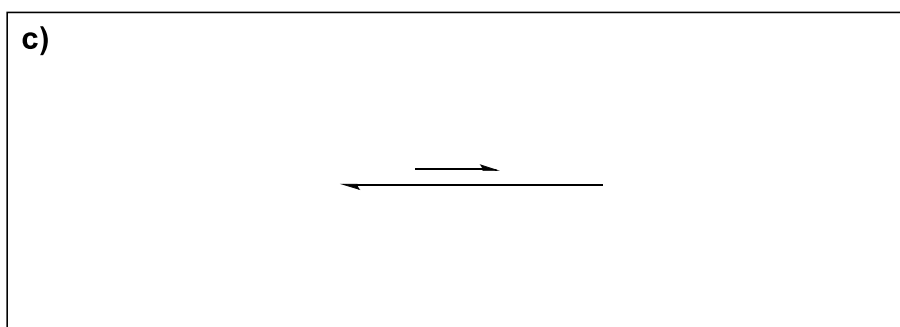
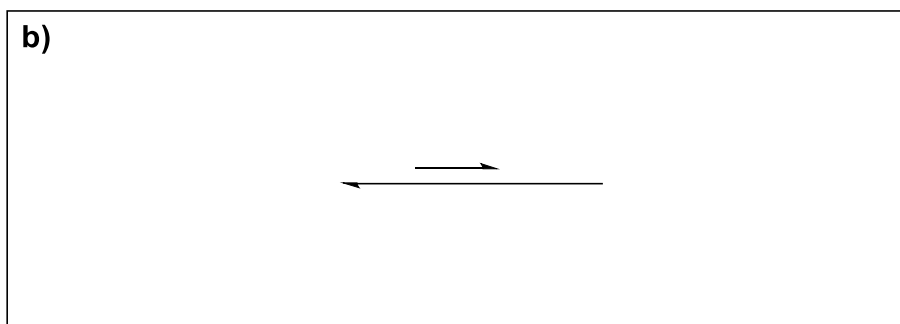
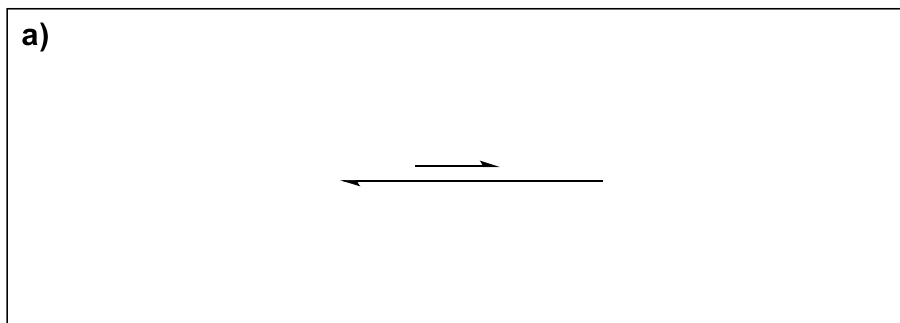


2. Representa el equilibrio conformacional de los siguientes ciclohexanos disustituidos dibujando a la izquierda el más estable.

(a) Trans-1-metil-3-isopropilciclohexano

(b) Cis-1-cloro-4-bromociclohexano

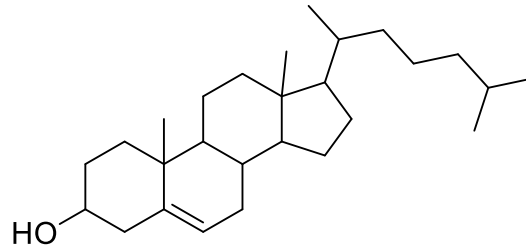
(c) 1-Fluor-1-metilciclohexano



Un cambio en la disposición espacial de los átomos en una molécula puede alterar drásticamente sus propiedades físicas, químicas y biológicas, lo que es crucial en campos como la farmacología, la biotecnología y la ciencia de materiales. Un ejemplo histórico clave es el del desastre de la talidomida, donde un enantiómero era seguro y el otro causaba graves malformaciones congénitas, resaltando la necesidad de comprender y controlar la estereoquímica para el desarrollo de fármacos seguros y eficaces.

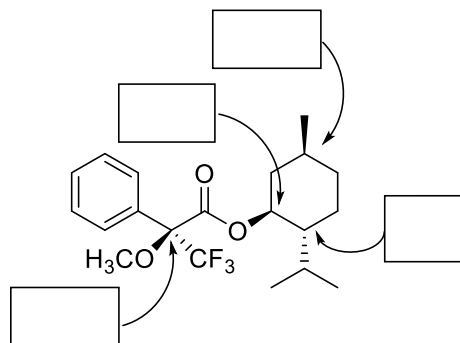


3. Señala sobre la estructura cuáles son los carbonos asimétricos del colesterol. Redondea cada uno con un círculo.

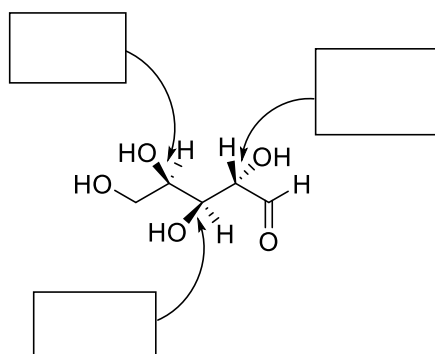


4. Indica la estereoquímica absoluta (R/S) de los carbonos que se señalan

a)

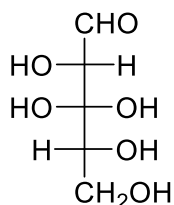


b)

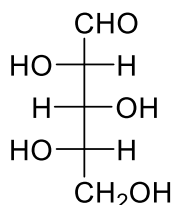




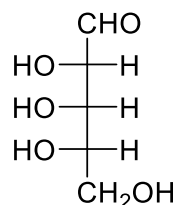
5. Dadas las siguientes proyecciones de Fischer



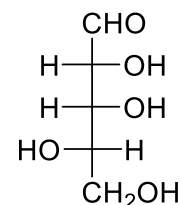
A



B



C



D

(a) Indica cuál corresponde a la molécula del ítem 4.b)

(b) ¿Cuál es la relación entre los compuestos A y D?

Enantiómeros Diastereómeros

Idénticas Ninguna

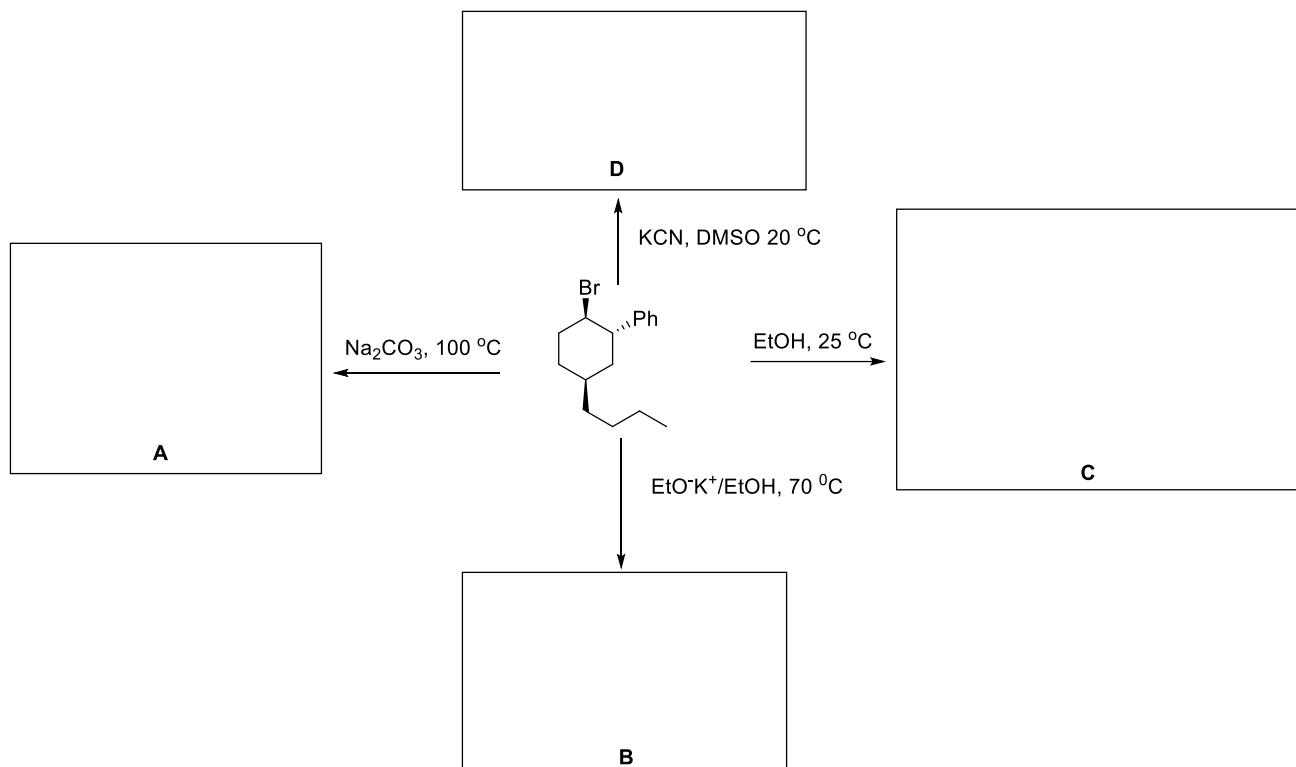
(c) ¿Cuál es la relación entre los compuestos B y C?

Enantiómeros Diastereómeros

Idénticas Ninguna

Las reacciones de sustitución y eliminación son fundamentales en química orgánica porque permiten la síntesis de una vasta gama de compuestos químicos esenciales para la industria, como plásticos, combustibles, fármacos y productos de cuidado personal. El dominio de estas reacciones es vital para diseñar y optimizar la producción de sustancias químicas diarias y para el desarrollo de nuevas tecnologías.

6. Completa el siguiente esquema de reacciones proporcionando estructuras para A, B, C y D. Cada letra puede representar **más de un compuesto**. Indicar claramente la **estereoquímica** de los carbonos asimétricos.





ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTARTE ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,013 \text{ bar} \equiv 101325 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$
$p_{TOTAL} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$p_i = X_i \cdot p_{TOTAL}$	
$\Delta T_{fus} = K_c \cdot m_{st} \cdot i$	$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m_{st} \cdot i$	$\Pi = C \cdot R \cdot T \cdot i$
$\Delta p_{sv} = p_i^0 \cdot X_{st} \cdot i$	$p_i = p_i^0 X_i$	$C_i = K_H \cdot p_i$
$H = U + pV$	$G = H - TS$	$k = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$
para una reacción $aA + bB \rightarrow cC$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = k[A]^n[B]^m$		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

Orden 0	Orden 1	Orden 2
$[A]_{(t)} = [A]_0 - akt$	$[A]_{(t)} = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A]_{(t)}} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$