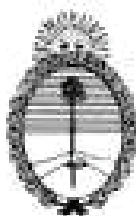


Auspicia y financiancia



Ministerio de Educación

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES



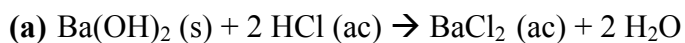
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

20^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2010
CERTAMEN ZONAL - RESPUESTAS

La información consignada es a fines de orientación, dado que la distribución de puntajes y pertinencia de los procedimientos seguidos por los alumnos queda a criterio de los señores Miembros del Jurado Zonal. Se ruega al Jurado no aplicar el criterio de penalización múltiple en los casos donde el resultado de un ítem dependa del resultado de uno o más ítems anteriores del mismo problema y se produjeran arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

Nivel 1

Problema 1



(b) 9,94 g

Problema 2

(a) 3 raciones de sopa

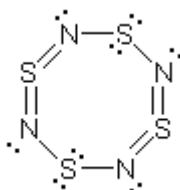
(b) 11,5 g

(c) 5,1 L

Problema 3



La molécula S₄N₄ puede ser representada por más de una estructura de Lewis. Una de dichas estructuras es:

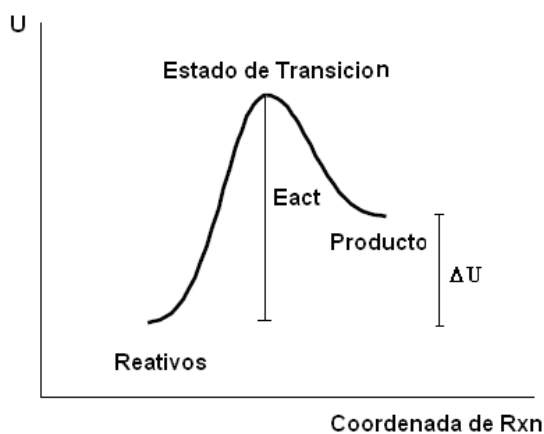


b) En el caso del amoníaco, la geometría molecular es piramidal (con ángulos menores a 109°) y la geometría electrónica es tetraédrica. En el caso del SCl₂ la geometría molecular es angular y la geometría electrónica es tetraédrica.

Nivel 2

Problema 1

- (a) Orden 1 en ambos reactivos. $v = k[OCN^-]^1[NH_4^+]^1$. $k = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$.
 (b) La respuesta correcta es la iii.
 (c) $E^{\text{act}} = 92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(d)

Problema 2

- (a) $\Delta H_a(\text{HF}) = -16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_a(\text{HCl}) = -56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 (b) $\Delta G_a(\text{HF}) = 18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_a(\text{HCl}) = -37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $pK_a(\text{HF}) = 3,16$
 (c)
 i. Esto se debe a la presencia de puentes de hidrógeno en el HF en fase líquida. Este tipo de interacciones no están presentes en el HCl.

- ii. Esto se debe a que para pasar a la fase gaseosa, los haluros de hidrógeno deben romper interacciones atractivas, como por ejemplo interacciones con el solvente y entre los HX (En el caso del HF, por ejemplo, hay interacciones de puentes de hidrógeno con el solvente). En fase gaseosa, si consideramos a las moléculas de HX como gases ideales, entonces se asume que no hay interacciones de ningún tipo entre las moléculas, y que toda la energía del sistema es cinética.

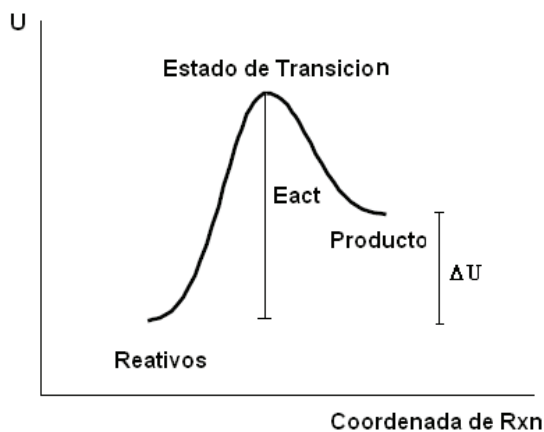
Problema 3.

- (a) **Falso.** Si bien “ a ” cambia de acuerdo a cómo se escribe la estequiometría, TAMBIÉN la constante de velocidad depende de cómo se escribe la misma (lo mismo sucede con la constante de equilibrio de una reacción), de tal manera que el factor ak es constante, y el tiempo de vida media es independiente de cómo se definió la estequiometría del sistema en estudio.
- (b) **Falso.** Eso es cierto en estructuras de Lewis con átomos centrales que se encuentran por debajo del segundo período de la tabla periódica (azufre, fósforo, etc). Para átomos del segundo período (Nitrógeno, Carbono, Oxígeno, etc), la estructura de Lewis que mejor describe el enlace es aquella en la que se completa el octeto.
- (c) **Falso.** El máximo corresponde al Estado de Transición o Complejo Activado, no a un intermediario.
- (d) **Falso.** ΔG es criterio de espontaneidad de un proceso químico siempre y cuando el mismo se lleve a cabo a temperatura y presión constante. En este caso, el proceso se lleva a cabo a volumen constante, por lo que el valor de ΔG no puede emplearse como criterio de espontaneidad.
- (e) **Verdadero.** Es muy poco probable que una reacción termolecular posea un mecanismo de un solo paso elemental, puesto que este paso implicaría la colisión concertada de tres moléculas de reactivos al mismo momento, lo cual es altamente improbable.
-

Nivel 2-BIS.

Problema 1

- (e) Orden 1 en ambos reactivos. $v = k[\text{OCN}^-][\text{NH}_4^+]$. $k = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$.
(f) La respuesta correcta es la iii.
(g) $E^{\text{act}} = 92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



(h)

Problema 2

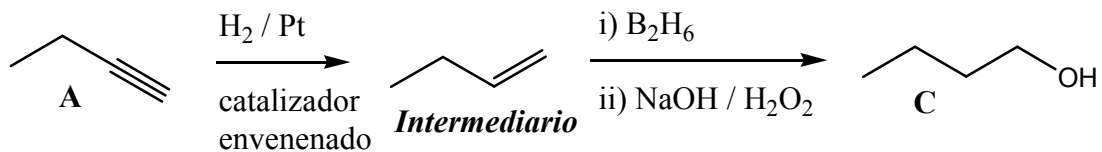
- (d) $\Delta H_a(\text{HF}) = -16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_a(\text{HCl}) = -56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(e) $\Delta G_a(\text{HF}) = 18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G_a(\text{HCl}) = -37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $pK_a(\text{HF}) = 3,15$
(f)
i. Esto se debe a la presencia de puentes de hidrógeno en el HF en fase líquida. Este tipo de interacciones no están presentes en el HCl.
ii. Esto se debe a que para pasar a la fase gaseosa, los haluros de hidrógeno deben romper interacciones atractivas, como por ejemplo interacciones con el solvente y entre los HX (En el caso del HF, por ejemplo, hay interacciones de puentes de hidrógeno con el solvente). En fase gaseosa, si consideramos a las moléculas de HX como gases ideales, entonces se asume que no hay interacciones de ningún tipo entre las moléculas, y que toda la energía del sistema es cinética.

Problema 3.

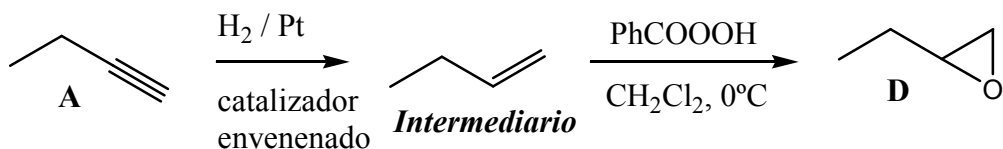
Las respuestas correctas son las siguientes:

Transformación de **A** a **B**: HCl (g), 2 equivalentes

Transformación de **A** a **C**:



Transformación de **A** a **D**:

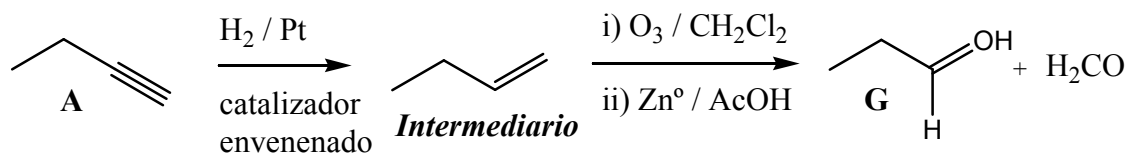


Transformación de **A** a **E**:



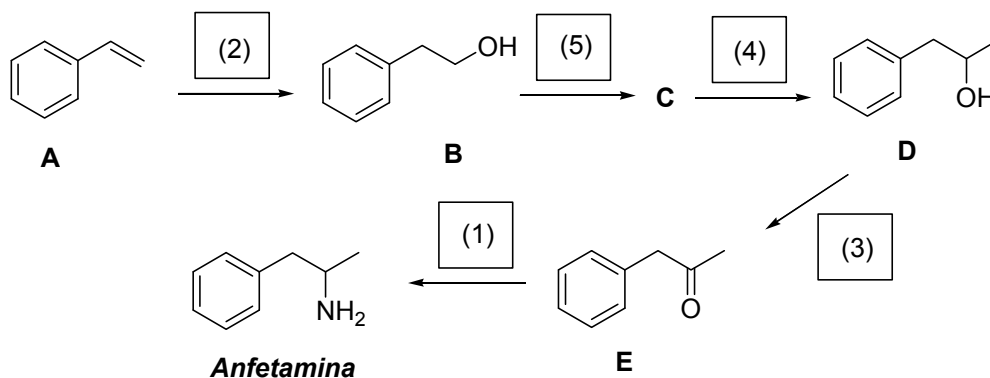
Transformación de **A** a **F**: H₂ / Pt, 2 equivalentes

Transformación de **A** a **G**:

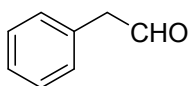


Nivel 3.

Ejercicio 1. (a) Los reactivos correctos son los siguientes:



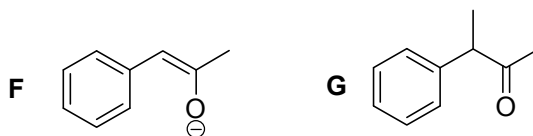
(b) El compuesto **C** presenta la siguiente estructura:



(c) La respuesta correcta es:

- | | | |
|---|--|---|
| (i) E_1 <input type="checkbox"/> | (ii) S_N2 <input type="checkbox"/> | (iii) Reacción en cadena <input type="checkbox"/> |
| (iv) Adición nucleofílica <input checked="" type="checkbox"/> | (v) Reacción de oxidación <input type="checkbox"/> | |

(d) Las estructuras de **F** y **G** son:



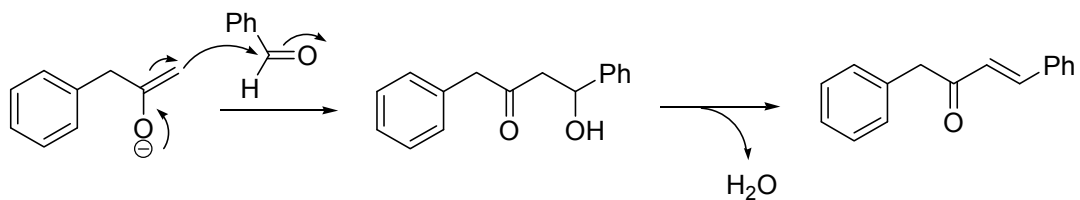
(e) La respuesta correcta es:

- | | |
|---|---|
| (i) Adición Nucleofílica <input type="checkbox"/> | (ii) Adición Electrofílica <input type="checkbox"/> |
| (iii) S_N2 <input checked="" type="checkbox"/> | (iv) Reacción de reducción <input type="checkbox"/> |

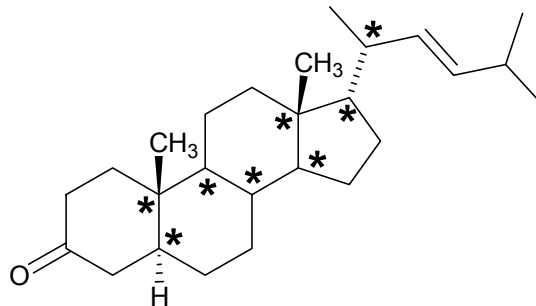
(f) Las estructuras de **H** y **J** son:



(g) El mecanismo de la reacción es:



Ejercicio 2. a) Los carbonos asimétricos se indican en la estructura mediante un asterisco (*).



b) Las respuestas correctas son:

(i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos sin embargo el valor de α_D es distinto de cero.

(ii) El compuesto **B** es el enantiómero de **C**.

(iii) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula.

(iv) Los compuestos **B** es el diastéromero de **D**.

(v) El compuesto **E** presenta actividad óptica.

(vi) El compuesto **E** es un isómero constitucional de **C**.

c) i) La respuesta correcta es:

Sí No

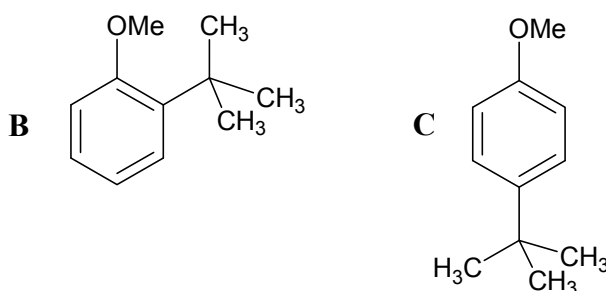
ii) La respuesta correcta es:

4 18 26 22 10

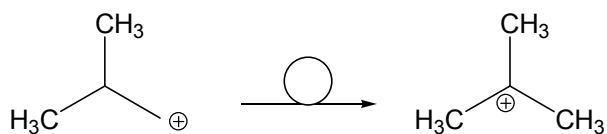
iii) Las respuestas correctas son:

- (i) La porfirina no verifica la regla de Hückel.
- (ii) La porfirina es una molécula plana.
- (iii) La porfirina verifica la regla de Hückel.
- (iv) Los orbitales *p* de la porfirina se solapan entre ellos.
- (v) En la molécula de porfirina los anillos aromáticos no están conjugados.

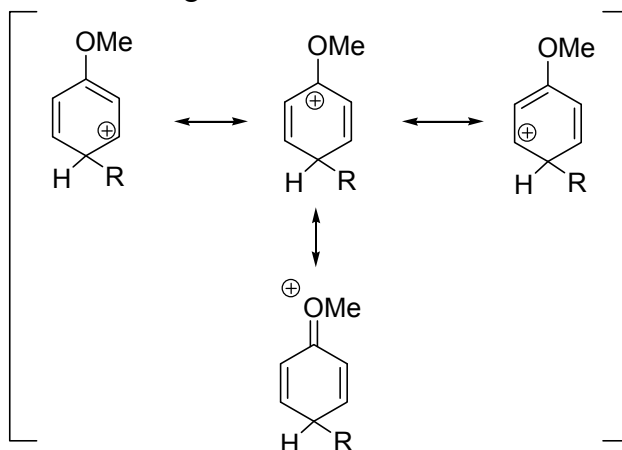
d) i) Las estructuras de **B** y **C** son las siguientes:



ii) La respuesta correcta es dibujar al catión *tert*-butilo como electrófilo que dará ulteriormente los productos **B** y **C**. Esto se debe a que, si bien el intermediario catiónico es el catión *sec*-butilo, éste se reordena para dar el catión *tert*-butilo, el que es más estable que el primero.



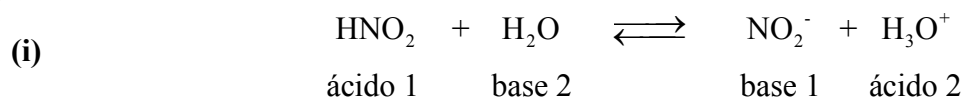
iii) Las estructuras resonantes son las siguientes:



Nota aclaratoria para los Señores Miembro del Jurado Intercolegial: En el esquema de arriba se ha indicado con la letra **R** a un electrófilo genérico con el objeto de no incurrir en la doble penalización. En el caso que el estudiante haya decidido incorrectamente que el electrófilo es el catión *sec*-butilo y, a su vez, las estructuras de resonancia las ha dibujado con dicho electrófilo, se sugiere que a este ítem se lo considere correcto, siempre y cuando las estructuras resonantes estén correctamente dibujadas.

Ejercicio 3.

a)



(ii) $\text{pH} = 2,17$; $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] = 6,83 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 1,46 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{HNO}_2] = 9,32 \times 10^{-2} \text{ M}$.

(iii)	I. Se agrega agua destilada	<input type="text" value="aumenta"/>
	II. Se agregan 0,5 moles de HCl	<input type="text" value="disminuye"/>
	III. Se agregan 0,1 moles de NaOH	<input type="text" value="aumenta"/>
	IV. Se agregan 0,02 moles de NaCl	<input type="text" value="no cambia"/>

(iv) $[\text{NaNO}_2] = 7,9 \times 10^{-2} \text{ M}$.

(b)

(i) $K_{\text{ps}} = 1,863 \times 10^{-13}$

(ii) $\text{pH} = 8,25$

(iii)	I. Agregado de agua destilada	<input type="text" value="X"/>
	II. Agregado de HCl 0,1 M	<input type="text" value="X"/>
	III. Agregado de NaOH 0,01 M	<input type="text"/>
	IV. Agregado de Mn^{2+} 0,05 M	<input type="text"/>

(iv) Solubilidad $\text{AgBr} = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$; Es más soluble $\text{Mn}(\text{OH})_2$

(v) Incorrecta (el Br- no puede sufrir procesos de hidrólisis dado que proviene de un ácido fuerte)