

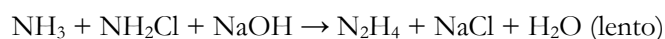
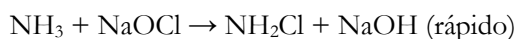


26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

**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.

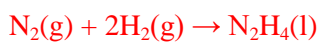
**Ejercicio 1 (25 Puntos) (71 Marcas Totales)**

La hidracina,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , es un líquido incoloro ( $T_f^* = 275 \text{ K}$ ) soluble tanto en agua como en una gran variedad de solventes orgánicos, de carácter tóxico y corrosivo. Industrialmente, se obtiene mediante la reacción de Raschig, la cual implica la oxidación parcial de amoníaco, según el siguiente esquema de reacciones:



A pesar de que  $\Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, 298\text{K}) = +50,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la hidracina es estable a temperatura ambiente respecto a la descomposición en  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ .

(a) Escribe la ecuación química de formación estándar de la hidracina.



**3 Marcas.** Se resta 1 marca si no indica estados de agregación

(b) ¿A qué crees que se debe la estabilidad observada para la hidracina? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **(5 Marcas).** -5 Marcas cada incorrecta. **0 Marcas mínimas**

- i. La hidracina es estable frente a la descomposición en  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  porque  $\Delta H_f^\circ$  no está relacionado con la espontaneidad del proceso de descomposición, siendo posible que  $\Delta G_f^\circ$  sea negativo en estas condiciones.
- ii. La hidracina es estable frente a la descomposición en  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  porque la velocidad del proceso de descomposición es suficientemente lenta como para permitir que la sustancia tenga tiempos de vida elevados y resulte manipulable.
- iii. La hidracina es estable frente a la descomposición en  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  porque  $\Delta H_f^\circ$  no está relacionado con la espontaneidad del proceso de descomposición, siendo posible que  $\Delta G_f^\circ$  sea positivo en estas condiciones.
- iv. La hidracina es estable frente a la descomposición en  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  porque la velocidad del proceso de formación es suficientemente rápido como para poder manipular la sustancia.



26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

Los derivados alquílicos de la hidracina se han empleado como combustible de cohetes, siendo por ejemplo una mezcla de  $\text{Me}_2\text{N-NH}_2$  (*N,N*-dimetil hidracina;  $\text{Me}=\text{CH}_3$ ) y  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  el combustible usado en las misiones Apolo, generando como productos de reacción  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

(c) Escribe la ecuación química balanceada que describe la reacción entre  $\text{Me}_2\text{N-NH}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ .



**5 Marcas.** Se restan 2 marcas si no colocan los estados de agregación. Se acepta que coloquen al agua gaseosa porque no se indica temperatura de trabajo.

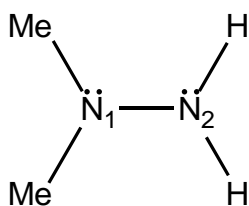
En solución acuosa,  $\text{N}_2\text{H}_4$  se comporta como una base débil formando el catión hidracinio  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  por protonación. Por su parte, la segunda protonación de esta especie y la consecuente formación de  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$  resulta muy desfavorable ( $\text{pK}_a(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) < 0$ ) aunque se pueden aislar y cristalizar sales que contienen esta especie, por ejemplo en  $[\text{N}_2\text{H}_6](\text{SO}_4)$ .

(d) ¿Por qué crees que es tan desfavorable formar la especie diprotonada  $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ ? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **(5 Marcas). -5 Marcas cada incorrecta. 0**

**Marcas mínimas**

- i. Porque la formación de esta especie oxidaría al solvente.
- ii. Porque en dicha especie quedan formalmente dos cargas positivas ubicadas en átomos contiguos.
- iii. Porque en dicha especie los átomos de hidrógeno se repelen por estar muy próximos.
- iv. Porque en dicha especie dismutaría en un medio tan ácido.

(e) ¿Qué nitrógeno de la  $\text{Me}_2\text{N-NH}_2$  crees que es el más básico? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **(5 Marcas). -5 Marcas cada incorrecta. 0 Marcas mínimas**



- v. El  $\text{N}_1$  es el más básico debido a que dicho nitrógeno, al sustraer mayor densidad electrónica de los grupos  $\text{CH}_3$ , posee el par libre más expuesto y consecuentemente se protonará preferencialmente.
- vi. El  $\text{N}_2$  es el más básico debido a que dicho nitrógeno polariza de manera más eficiente el enlace N-H y consecuentemente tiene mayor carácter de Nitruro.
- vii. El  $\text{N}_1$  es el más básico puesto que al no estar unido directamente a átomos de hidrógeno, es más probable que enlace un hidrógeno del medio para compensar esa deficiencia.
- viii. El  $\text{N}_2$  es el más básico debido a que es el más afín a unir hidrógenos.

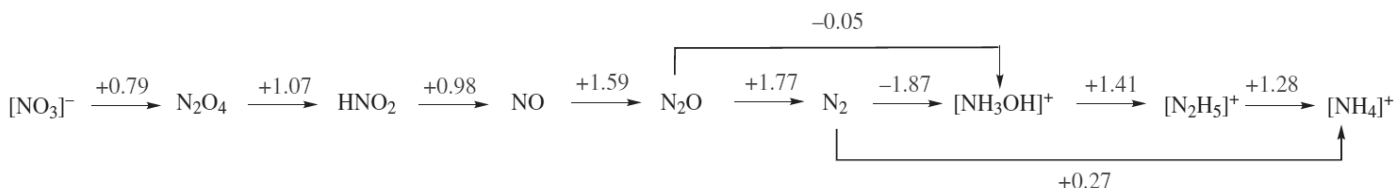
**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



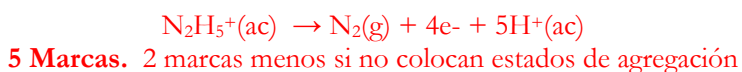
26ª Olimpiada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
**NIVEL 2BIS**  
**RESPUESTAS**

Desde el punto de vista de su reactividad redox, la hidracina se comporta como un agente reductor moderado pero muy usado en procesos sintéticos debido a que su producto de oxidación típico es el gas N<sub>2</sub>, el cual es liberado de la solución y no genera subproductos e impurezas en las mezclas de reacción. Esta característica de la hidracina hace que se la denomine un “reductor limpio”.

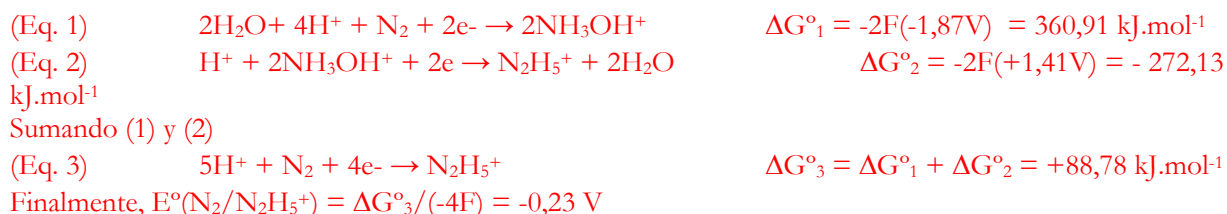
A continuación se presenta un diagrama de Latimer (pH=0) para especies nitrogenadas que incluye información relevante para analizar las propiedades redox de la hidracina.



(f) Escribe la hemirreacción que muestra el carácter reductor de la hidracina (en medio ácido)



(g) Calcula el potencial estándar  $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+)$  a pH=0.



**Marcas Parciales:**

- 5 Marcas elegir dos cuplas redox que lleven a la construcción de la ecuación 3.
- 5 Marcas calcular ΔG y sumar funciones de estado en caso de resolver el ejercicio por la vía de suma de reacciones.
- 5 Marcas llegar al resultado final

**15 MARCAS TOTALES**

**Nota:** El estudiante puede resolver esto por una gran cantidad de vías diferentes. Todas ellas son válidas (utilizar otras cuplas para construir la ecuación, calcular el E° como un promedio pesado de otros E°s, etc)  
Si el estudiante resuelve el ejercicio en un renglón usado promedios pesados de E°s, darle todo el puntaje.

$$E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = \underline{\quad -0,23 \quad} \text{ V}$$



26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

(h) ¿Cómo esperas que sea el potencial de reducción  $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+)$  a  $\text{pH}=3$  respecto al valor de  $\text{pH}=0$ ? Asume que  $\text{pK}_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) \gg 3$ . (8 Marcos)

ix.  $E^\circ(\text{pH}=3) > E^\circ(\text{pH}=0)$

x.  $E^\circ(\text{pH}=3) < E^\circ(\text{pH}=0)$

xi.  $E^\circ(\text{pH}=3) = E^\circ(\text{pH}=0)$

X

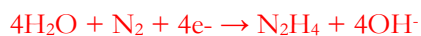
(i) Sabiendo que  $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_4) = -1,16\text{V}$  a  $\text{pH}=14$ , calcula el  $\text{pK}_a(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ . Si no pudiste resolver el ítem (g), usa el valor  $E^\circ(\text{N}_2/\text{N}_2\text{H}_5^+) = -0,2\text{V}$ . **Dato:**  $\text{pK}_w = 14$

(Eq.1)



$$\Delta G^\circ_1 = +88,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(Eq.2)



$$\Delta G^\circ_2 = -4F(-1,16\text{V}) = 447,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Construyo (Eq. 3) = (Eq. 2) - (Eq. 1)

(Eq.3)



$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1 = 358,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Defino la ecuación 4, consistente en 4 autoprotólisis del agua invertidas:

(Eq.4)



$$\Delta G^\circ_4 = (-4)(-RT\ln K_w) = -319,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Sumo ecuaciones 3 y 4:

(Eq.5)



$$\Delta G^\circ_5 = \Delta G^\circ_3 + \Delta G^\circ_4 = 39,34 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Finalmente,  $K_a = \exp(-\Delta G^\circ_5/RT) = 1,27 \times 10^{-7} \rightarrow \text{pK}_a = 6,89$

Marcas Parciales:

- 5 Marcos construir la ec 3 a partir de 1 y 2 restandolas en el sentido correcto
- 5 marcas utilizar la autoprotólisis del agua, multiplicada la cantidad de veces correcta y en el sentido correcto
- 5 marcas llegar a la ecuación 5 y calcularle el  $\Delta G$
- 5 marcas calcular  $K_a$  y  $\text{pK}_a$ .

**20 MARCAS TOTALES**

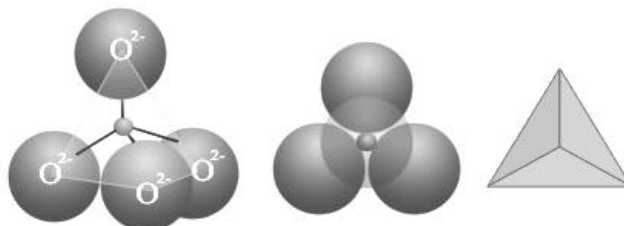
$$\text{pK}_a(\text{N}_2\text{H}_5^+) = \underline{\underline{6,89}}$$



26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

**Ejercicio 2 (20 Puntos) (55 Marcas Totales)**

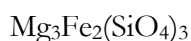
Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, constituyendo un 95% de la corteza terrestre, además del grupo de más importancia geológica por ser petrogénicos, es decir, los minerales que forman las rocas. En forma general, los silicatos están compuestos por unidades del anión “ortosilicato”  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , acompañados de cationes metálicos para asegurar estructuras neutras que terminan de constituir el sólido.



La figura anterior muestra la representación esquemática del anión ortosilicato indicando su disposición y conectividad tetraédrica (las estructuras de la izquierda y el centro son iguales pero observadas en diferente perspectiva), y la forma con que suele representarse de “forma triangular” (estructura de la derecha), en la cual cada vértice representa un átomo de oxígeno, al igual que el vértice central que posee el triángulo.

Los silicatos más sencillos consisten en las olivinas (sales de fórmula  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ó  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) y los granates (sales de fórmula  $\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$ , con  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  y  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ).

(a) Calcula el %m/m de Si dentro de un granate de Mg y Fe.



$$\% \text{Si} = \frac{3Ar(\text{Si})}{3Ar(\text{Si}) + 12Ar(\text{O}) + 2Ar(\text{Fe}) + 3Ar(\text{Mg})} \cdot 100\% = 18,28\%$$

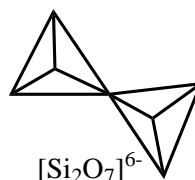
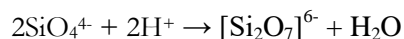
**10 Marcas**

$$\% \text{Si} = \underline{\quad 18,28 \quad} \%$$

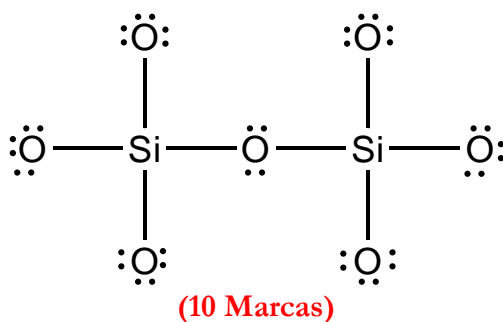


26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

La gran variedad de silicatos minerales resulta de aniones silicatos más extendidos, analizables en términos de “condensación” de unidades tetraédricas ortosilicato. A modo de ejemplo, se presenta la ecuación que representa la condensación de 2 aniones ortosilicatos para formar el dímero “pirosilicato”. Notar que en esta estructura, dos tetraedros se unen por un vértice, lo cual se traduce químicamente en que uno de los oxígenos está unido simultáneamente a dos átomos de silicio.

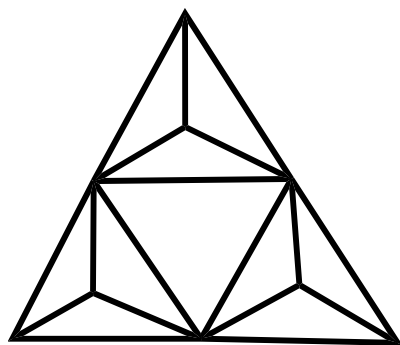


(b) Describe la estructura del anión pirosilicato empleando estructuras de Lewis.

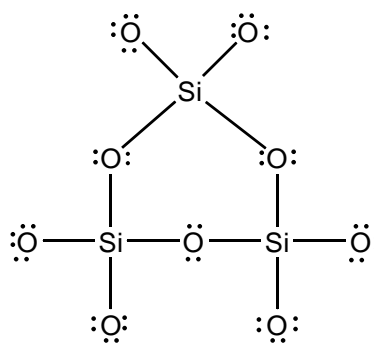


(c) Describe, empleando estructuras de Lewis, la estructura del silicato que se presenta a continuación. Indica también su fórmula y carga.

Compuesto:



Estructura de Lewis:



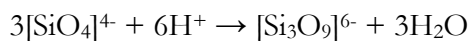
10 Marcas estructura, 5 Marcas fórmula y cargas. 15 Marcas Totales

Fórmula química del Compuesto (no olvides su carga): \_\_\_\_\_  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  \_\_\_\_\_



26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

(d) Escribe la ecuación balanceada que representa la generación de la estructura anterior a partir de aniones ortosilicatos en medio ácido.



(5 Marcas)

**OJO con doble penalizar si hizo mal el anterior. Chequear que sea consistente con lo hallado.**

Los piroxenos contienen cadenas infinitas de unidades de  $\text{SiO}_4$  compartiendo dos vértices, como se muestra en la siguiente figura (las flechas denotan que la estructura continúa por repetitividad en dichas direcciones)

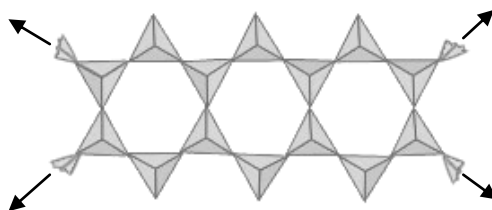


Como este tipo de estructuras son infinitas, la fórmula de las mismas quedan determinadas empleando su fórmula mínima, la cual se obtiene siguiendo los pasos que se enumeran a continuación:

- ✓ Se buscan cuántos tipos diferentes de centros de ortosilicato posee la estructura, analizando si hay centros que estén conectados a diferente cantidad de otros centros, etc.
- ✓ Se analiza la fórmula local en torno a cada uno de los centros encontrados, teniendo en cuenta que a los fines de la fórmula mínima los átomos de oxígeno cuentan como 1 si son terminales y como 0,5 si son puentes entre dos ortosilicatos.
- ✓ Se suman las fórmulas mínimas de cada uno de los diferentes centros de ortosilicatos hallados, y se multiplica dicha fórmula por un número que genere que todos los coeficientes sean enteros.
- ✓ Se asigna la carga del sistema teniendo en cuenta que los estados formales de oxidación del silicio y el oxígeno son +4 y -2 respectivamente.

A modo de ejemplo, en el piroxeno dibujado más arriba, todos los centros de ortosilicato son iguales (en todos los centros siempre hay 2 oxígenos terminales y dos oxígenos puente), lo cual genera que su fórmula mínima sea  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ , donde esos tres oxígenos provienen de que hay dos terminales (que cuentan como 1 cada uno) y dos puentes (que cuentan como 0,5 cada uno).

Existen compuestos, denominados anfíboles, en los que el anión polisilicato presenta estructura de doble cadena, como se muestra en la siguiente figura.





26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
**NIVEL 2BIS**  
**RESPUESTAS**

- (e) Describe la fórmula mínima de los anfíboles, y la fórmula mínima de la tremolita, en la cual cada dos dobles cadenas hay  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  en una proporción respectiva de 2:5:2.

Fórmula mínima del polisilicato que forma los anfíboles:  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$  (10 Marcas)

Fórmula mínima de la Tremolita:  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$  (5 Marcas)

**15 M TOTALES**





26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

**Ejercicio 3 (20 Puntos) (83 Marcas Totales)**

A lo largo de la electrolisis de soluciones básicas que contienen iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), es posible obtener en el ánodo la especie peroxidicarbonato ( $[\text{O}_2\text{C-O-O-CO}_2]^{2-}$ ). Estructuralmente, este anión se forma por dos iones carbonato unidos a través de un enlace tipo peróxido.

(a) Escribe la hemireacción balanceada de la formación de peroxidicarbonato a partir de carbonato.



Esta reacción de oxidación del ion carbonato se ha estudiado intensamente, ya que el ion peroxidicarbonato que se obtiene como producto es un potente agente blanqueador que se utiliza en la industria de los productos de limpieza. Un grupo de investigadores analizó la cinética de este proceso, midiendo la variación de la concentración de ion carbonato en función del tiempo. Los resultados a 298K son los que se muestran a continuación:

t / s	0	0,24	0,48	0,72
$[\text{CO}_3^{2-}] / \text{mol L}^{-1}$	0,900	0,450	0,225	0,113

(b) Suponiendo que la cinética del proceso sólo depende de los iones carbonato, puede definirse la ley experimental  $v = k[\text{CO}_3^{2-}]^n$ . Determina los valores de n y k a 298 K. No olvides indicar las unidades de k.

El tiempo de vida media no depende de la concentración inicial (tarda 00,24 segundos en bajar a la mitad y otros 0,24 segundos en bajar a un cuarto de la inicial), por lo que la reacción es de orden 1.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak} \Rightarrow k = \frac{\ln(2)}{at_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{2 \times 0,24\text{s}} = 1,44\text{s}^{-1}$$

10 Puntos determinar el orden.

10 puntos calcular k correctamente (se restan 5 puntos si olvida el coeficiente 2 o consistente con lo escrito en el ítem (a))

5 Puntos colocar unidades de la constante consistentes con el orden hallado

**25 MARCAS TOTALES**

n = 1

k = 1,44 s<sup>-1</sup>



26ª Olimpiada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

Si se repite este mismo experimento a diversas temperaturas, se puede obtener la ecuación que representa la variación de la constante de velocidad  $k$  con la temperatura  $T$  (expresada en K). La expresión es:

$$\ln k = -6735 \left( \frac{1}{T} \right) + 23,0$$

(c) Determina la energía de activación ( $E_{act}$ ) del proceso.

Forma rápida:

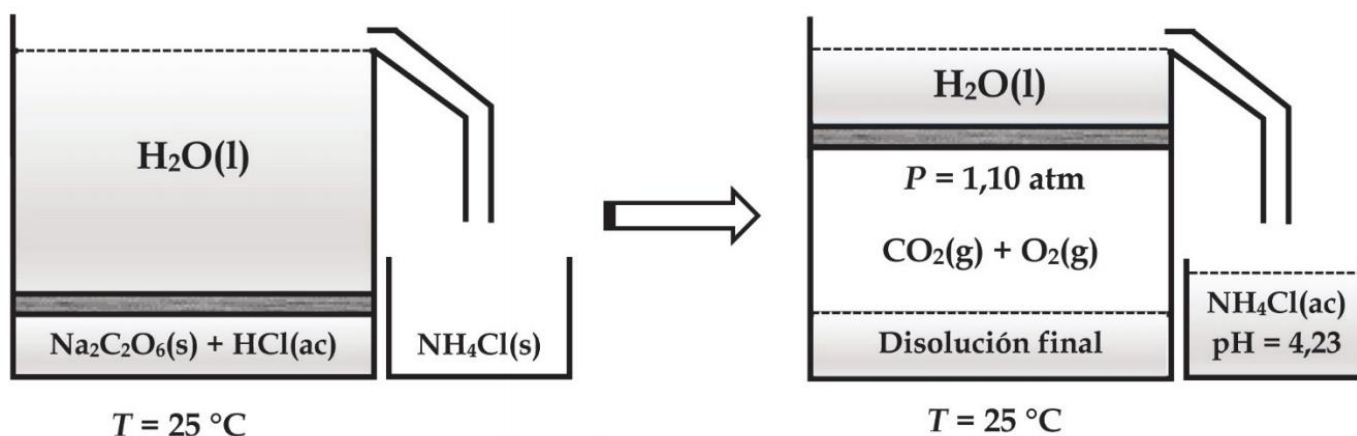
$$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

$$-6735 = -\frac{E_{act}}{R} \Rightarrow E_{act} = 55,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Forma (muy muy) lenta: Calcular la constante a dos temperaturas y hacer las cuentas de siempre.  
**(15 Marcas Totales)**

$$E_{act} = \underline{\hspace{2cm} 55,6 \hspace{2cm}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

El ion peroxidicarbonato obtenido electrolíticamente se precipita posteriormente como la sal sódica  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$ . Para que este producto pueda utilizarse en formulaciones de blanqueadores se necesita un mínimo de pureza del 95%. Con el objetivo de determinar la pureza del preparado, se monta el sistema que se muestra en la siguiente figura a  $25^\circ\text{C}$ .



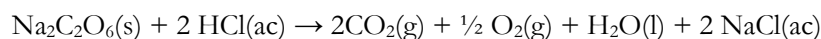
Se coloca inicialmente 1,10 g del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  preparado, en presencia de cantidad suficiente de ácido clorhídrico, en un recipiente rígido y cerrado con un émbolo. Por encima del émbolo se agrega agua líquida hasta el tope del recipiente.

El  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  reacciona cuantitativamente (Rendimiento = 100%) con el HCl de acuerdo a la siguiente ecuación:

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS



Dando lugar a una mezcla de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  gaseosos de presión total 1,10 atm. Al finalizar la reacción, los dos gases han desplazado el émbolo hacia arriba, causando que una parte del agua que se encontraba por encima sea transferida sin pérdidas a un recipiente anexo conteniendo 161 g de cloruro de amonio sólido puro. Luego de que todo el cloruro de amonio se ha disuelto en el agua, el pH de la solución resultante es 4,23 y su densidad es 1,08 g mL<sup>-1</sup>.

(d) Calcula la concentración, en mol L<sup>-1</sup>, del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en el recipiente anexo. **Dato:**  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,26$

<i>ESTADO INICIAL</i>	$\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$		
<i>EQUILIBRIO</i>	$c_0$	0	0
	$c_0 - x$	x	x

$$[\text{H}^+] = x = 10^{-(4,23)} = 5,89 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(5,89 \times 10^{-5})^2}{c_0 - 5,89 \times 10^{-5}}$$

$$\Rightarrow 5,49 \times 10^{-10} c_0 - 3,23 \times 10^{-14} = 3,47 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow c_0 = 6,3 \text{ M}$$

**15 Marcas totales**

En las condiciones de trabajo es totalmente válido suponer  $c_0 - x \approx c_0$ . No penalizar si un estudiante realiza esa aproximación. También es válido resolver empleando BM y BQ.

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \underline{\quad 6,24 \quad} \text{ mol L}^{-1}$$

(e) Calcula el volumen de agua, en mL, que fue transferido al recipiente anexo. Si no pudiste calcular el ítem anterior, supone que  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 6 \text{ M}$ . Asume que la densidad del agua es 1,00 g mL<sup>-1</sup>



26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

$$n=C.V$$

$$(161\text{g})/(53,5\text{g mol}^{-1}) = (6,24\text{mol L}^{-1})\times V$$

$$V^{\text{solución}} = 482,26 \text{ mL}$$

(5 Marcas)

Para calcular la masa de agua uso la  $\delta^{\text{soln}} = m^{\text{soln}}/V^{\text{soln}}$ , con lo cual  $m^{\text{soln}} = (1,08 \text{ g mL})\times(482,26 \text{ mL}) = 520,84 \text{ g}$

$$m_{\text{agua}} = m_{\text{soln}} - m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 520,84\text{g} - 161 \text{ g} = 359,84 \text{ g} = 359,84 \text{ mL} \quad (5 \text{ Marcas})$$

**10 Marcas Totales**

$$V = \underline{\hspace{2cm}359,84\hspace{2cm}} \text{ mL}$$

- (f) Estima la pureza del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  obtenido e indica si es apto para uso en formulaciones de blanqueadores. Si no pudiste calcular el volumen de agua transferido, emplea el valor de 300 mL. Puedes realizar todas estas suposiciones: 1- que el volumen de la solución dentro del recipiente con el émbolo no varía durante la reacción, 2- que la solubilidad de gases en la solución es nula, y 3- que la presión de vapor de agua a 25°C es despreciable.



26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

$$n = PV/RT = (1,10\text{atm}) \times (0,360\text{L}) / [(0,082\text{atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times (298,15\text{K})] = 0,0162 \text{ mol}$$

(5 Marcas)

Según la estequiometría, un mol de sal de peroxidicarbonato genera 2,5 moles de gases, por lo que

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6) = 0,0162/2,5 = 0,00648 \text{ mol}$$
$$m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6) = (0,00648 \text{ mol}) \times (166 \text{ g mol}^{-1}) = 1,075 \text{ g}$$

(5 Marcas)

$$\text{Finalmente, la pureza es } (1,075\text{g}) / (1,1\text{g}) \times 100\% = 97,7\% \text{ (2 Marcas)}$$

1 Marca extra por analizar correctamente si es apto para su uso en blanqueadores.

**13 Marcas Totales**

Pureza  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6$  = \_\_\_\_\_ **97,7** \_\_\_\_\_ %    ¿Apto para uso en blanqueadores (SI/NO) = \_\_\_\_ **SI** \_\_\_\_



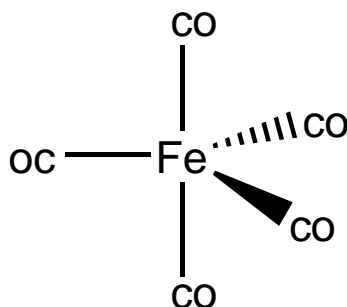
26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

**Ejercicio 4 (15 Puntos) (33 Marcas Totales)**

La famosa *regla del octeto* fue un concepto desarrollado y enunciado por el fisicoquímico Gilbert Newton Lewis en el año 1916 (¡hace exactamente 100 años!) y se basa en la tendencia de los elementos a completar sus últimos niveles de energía con 8 electrones de tal forma de adquirir una configuración isoelectrónica a la de un gas noble.

Si bien al día de hoy se sigue empleando esta regla para la descripción de gran parte de la química de elementos representativos (y esencialmente toda la Química Orgánica), la misma no es aplicable a sistemas moleculares que poseen metales de transición como parte de su estructura, siendo necesario en éstos abordar el problema empleando marcos teóricos más sofisticados como puede ser la Teoría de Campo Cristalino y la Teoría de Orbitales Moleculares.

De manera previa al descubrimiento de este tipo de teorías los químicos inorgánicos desarrollaron una regla que se originó como una extrapolación directa de los resultados de Lewis, la llamada “regla de los 18 electrones”. Bajo la misma, los sistemas que poseen metales de transición buscan unirse a átomos o moléculas (ligandos) formando “complejos” ó “compuestos de coordinación” con el fin de conseguir 18 electrones.



Fe(CO)<sub>5</sub>: Ejemplo de compuesto que cumple la regla de los 18 e-.

Al igual que a la hora de construir estructuras de Lewis, conseguir estructuras para complejos que completen los 18 electrones implica proceder de forma sistemática siguiendo un conjunto de reglas, que se enumeran a continuación:

- 1- El metal central aporta todos sus electrones de valencia, que resultan iguales al número de grupo en que se encuentran dentro de la tabla periódica.
- 2- Cada una de las moléculas unidas al metal (ligandos) aporta una dada cantidad de electrones que dependerá de la identidad del mismo, y que se encuentra tabulada.
- 3- Los enlaces Metal-Metal aportan, a los fines de esta regla, dos electrones (uno para cada metal) por cada enlace formado.
- 4- La carga del sistema aporta (o sustrae) electrones a los fines de cumplir con la regla.

A continuación se presenta una tabla simplificada en la cual se presentan diferentes tipos de ligandos, y la cantidad de electrones que aporta cada uno de ellos (en todos los casos el sustituyente R representa un grupo orgánico alifático genérico):

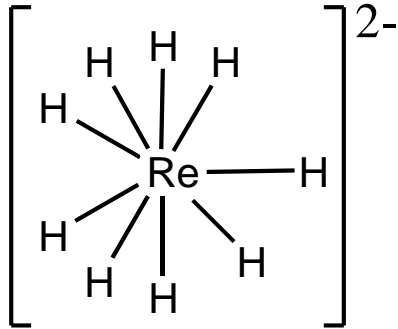
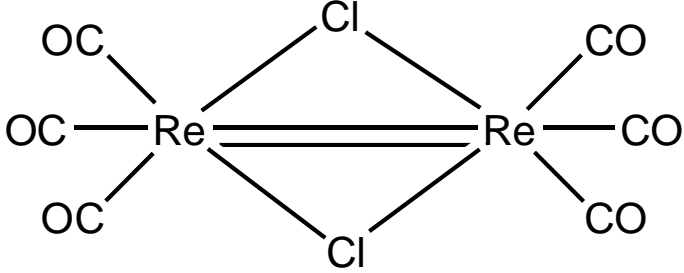


26ª Olimpiada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
**NIVEL 2BIS**  
**RESPUESTAS**

e- aportados	Ligandos
1	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , R <sup>+</sup>
2	CO, PR <sub>3</sub> , NR <sub>3</sub> , O, μ-CO (CO actuando como puente entre dos metales)
3	μ-X (halógenos actuando como puente entre dos metales)

Nota: El prefijo μ- denota en química de coordinación a un ligando que actúa como puente entre dos metales.

A modo de ejemplo, se presenta a continuación el conteo de electrones y la verificación de la regla para las moléculas [ReH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> y (CO)<sub>3</sub>Re(μ-Cl)<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub>:

 <p style="text-align: center;"><b>[ReH<sub>9</sub>]<sup>2-</sup></b></p>	 <p style="text-align: center;"><b>(CO)<sub>3</sub>Re(μ-Cl)<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub></b></p>
<p>e- del Re: 7 e- (Grupo 7)            e- de los H: (9 H) × (1e- c/u) = 9 e-            carga -2 = 2 e-            Conteo Total = 7 e- + 9 e- + 2 e- = 18 e-</p>	<p>e- del Re = (2 Re) × (7 e- c/u) = 14 e- (dos átomos metálicos)            e- de los CO = (6 CO) × (2 e- c/u) = 12 e-            e- de los Cl = (2 μ-Cl) × (3 e- c/u) = 6 e-            e- de los enlaces Re-Re = (2 enlaces) × (2e- c/u) = 4 e-            Conteo Total = 14 e- + 12 e- + 6 e- + 4 e- = 36 e-            ¡18 electrones por cada Renio!</p>

(a) ¿Qué carga “z” debe poseer el complejo [Ru(CO)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>z</sub>]<sup>z</sup> para cumplir con la regla de los 18 electrones?

Z = \_\_\_\_\_ -1 \_\_\_\_\_ **(5 Marcas)**

(b) ¿Qué carga “z” debe poseer el complejo [((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Ru(μ-Cl)<sub>3</sub>Ru((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>]<sup>z</sup> para cumplir con la regla de los 18 electrones?

Z = \_\_\_\_\_ +1 \_\_\_\_\_ **(8 Marcas)**



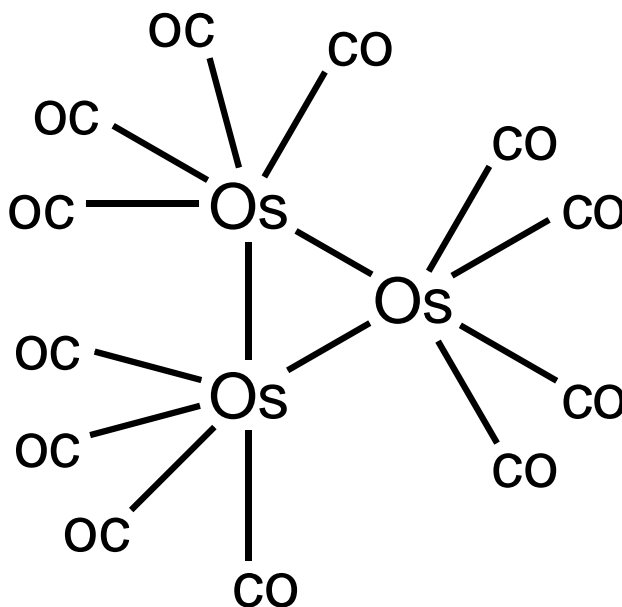
26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

- (c) Propón una estructura molecular que sea compatible con el conteo de 18 electrones para la especie de fórmula mínima  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ .



(10 Marcas)

- (d) Propón una estructura compatible con el conteo de 18 electrones para la especie  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ .



Si el estudiante encuentra otra estructura que cumpla los requisitos, está perfecto.

(10 Marcas)

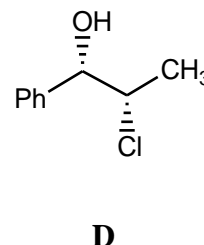
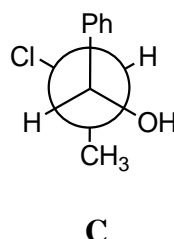
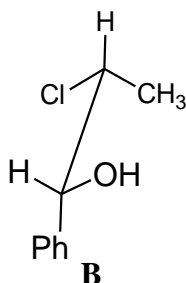
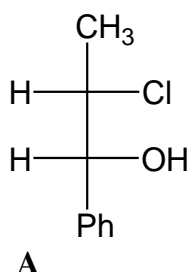




26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

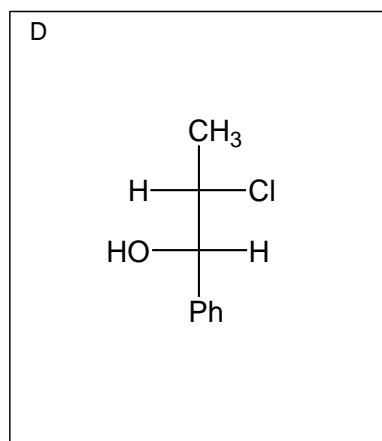
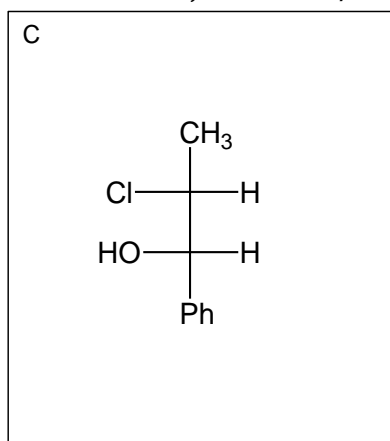
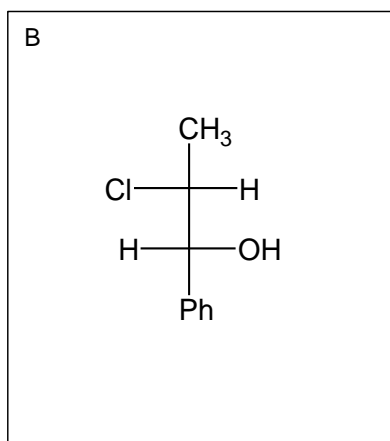
**Ejercicio 5 (20 Puntos) (96 Marcas Totales)**

(a) Dadas las siguientes moléculas:



(i) Dibuja en proyección de Fischer las estructuras **B**, **C** y **D** en los correspondientes recuadros.

15 Marcas, 5 Marcas c/u



(ii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los compuestos **A**, **B**, **C** y **D**? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas. 9 Marcas, 3 Marcas c/u

(i) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

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

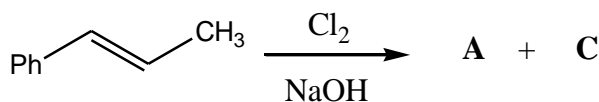
(ii) Los compuestos **A** y **D** son diastereómeros

(v) Los compuestos **B** y **D** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastereómeros

(vi) El compuesto **D** es un compuesto meso

(b) El compuesto **W** reacciona eficientemente con  $\text{Cl}_2$  en presencia de  $\text{NaOH}$  para dar como productos a los compuestos **A** y **C**, tal cual se muestra en la siguiente reacción.



(i) Indica de qué tipo de reacción se trata. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correctas.

3 Marcas



26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

(i) Sustitución electrofílica aromática

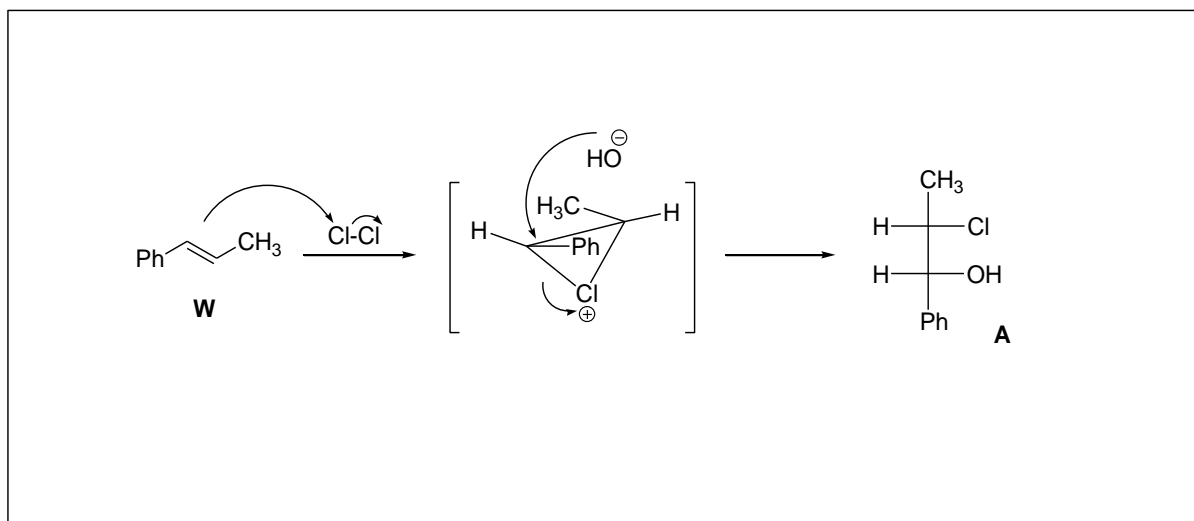
(iii) Adición nucleofílica

(ii) Adición electrofílica

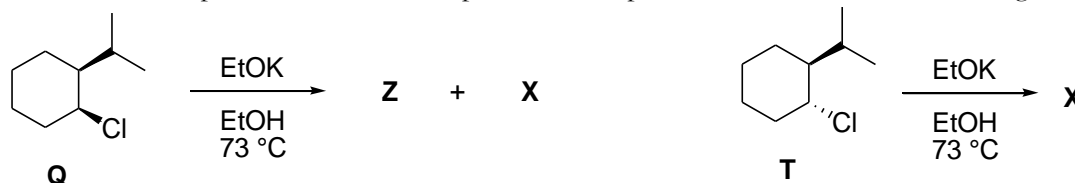
(iv) Sustitución nucleofílica

(ii) Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción de **W** a **A** en el siguiente recuadro.

15 Marcas



(c) Se llevaron a cabo las siguientes reacciones, obteniéndose los productos **Z** y **X** cuando se partió del compuesto **Q** mientras que se obtuvo sólo el producto **X** cuando se partió del compuesto **T**, tal cual se indica en el siguiente esquema.



(i) Indica de qué tipo de reacción se tratan ambas reacciones. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correctas.

3 Marcas

(i) Sustitución electrofílica aromática

(iii) Eliminación unimolecular

(ii) Eliminación bimolecular

(iv) Sustitución nucleofílica

(ii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan los compuestos **Q** y **T**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correctas.

4 Marcas

(i) Los compuestos **Q** y **T** son un par de enantiómeros.

(i) Los compuestos **Q** y **T** son la misma molécula.

(ii) Los compuestos **Q** y **T** son un par de diastereómeros.

(iv) Los compuestos **Q** y **T** no presentan relación de estereoisomería.

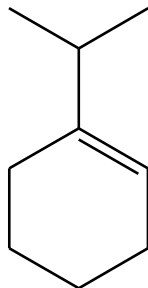
(iii) Dibuja las estructuras de los productos **X** y **Z** en los correspondientes recuadros.

10 Marcas, 5 Marcas c/u

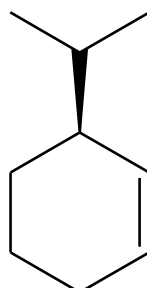


26<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
CERTAMEN NACIONAL  
NIVEL 2BIS  
RESPUESTAS

*Producto Z*

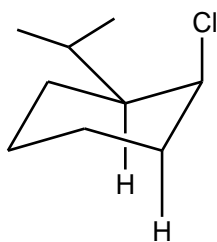


*Producto X*



(iv) Dibuja el conformero del compuesto **Q** que es responsable de dar los productos Z y X en el correspondiente recuadro.  
7 Marcas

*Conformero de Q*





**ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES**

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \cong 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$q = i.t$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción <math>aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)</math>, <math>K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}</math></p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción <math>aA \rightarrow bB</math>, <math>v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n</math></p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero	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  $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$