

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
CERTAMEN ZONAL - NIVEL INICIAL - RESPUESTAS

(Utiliza solamente la tabla periódica suministrada por los docentes para resolver el examen)

Datos útiles:

Número de avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

$R = 0,082 \text{ atm L} / \text{K mol}$

$P V = n R T$

$T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273,15$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,0131 \text{ bar} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$

1. ¿A cuántas atmósferas (atm) equivalen $1,5 \times 10^5$ pascales? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

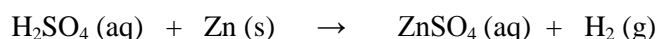
(a) 1,52

(b) 1,50

(c) 1,48

(d) 1,46

2. En la siguiente reacción química: (*Puntaje sugerido = 5 puntos*)



¿Qué volumen de hidrógeno, a 0°C y 1 atm de presión, se recogerá si reaccionan 0,5 moles de cinc con ácido sulfúrico en exceso?

(a) 1120 mL

(b) 11,2 L

(c) 22,4 L

(d) $2,24 \cdot 10^4$ mL

3. Una garrafa contiene un gas a 5,25 atm y 25°C . Para evitar que estalle, la presión no debe sobrepasar 9,75 atm. ¿Hasta qué temperatura (en $^\circ\text{C}$) se podría calentar la garrafa sin peligro de explosión? (*Puntaje sugerido = 7 puntos*)

Como el número de moles de gas y el volumen se mantienen constantes, entonces:

$$P_i / T_i = P_f / T_f$$

Reemplazando con los datos suministrados:

$$5,25 \text{ atm} / 298,15 \text{ K} = 9,75 \text{ atm} / T_f$$

Se despeja la temperatura (T_f) cuando la presión aumenta a 9,75 atm. Se obtiene $T = 553,7 \text{ K}$, y a partir de $T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273,15$ la temperatura en $^\circ\text{C}$.

$$\text{Temperatura (en } ^\circ\text{C)} = \underline{\underline{280,6}}$$

4. Calcula la masa de helio (en gramos) que hay en un recipiente de 40 litros a 300,15 K y 532 mmHg de presión. (*Puntaje sugerido = 9 puntos*)

Para calcular los moles es necesario recurrir a la ley de gases ideales: $P \times V = n \times R \times T$

Primero conviene conocer la presión en atmósferas. Dado que la misma vale 532 mmHg y sabiendo que 760 mmHg corresponden a 1 atm, entonces: $P = 0,7 \text{ atm}$.

Reemplazando en la ecuación anterior es posible obtener la cantidad de helio, en moles.

$$n = P \times V / R \times T$$

$$n = (0,7 \text{ atm} \times 40 \text{ L}) / (0,082 \text{ atm L} / \text{K mol} \times 300,15 \text{ K}) = 1,14 \text{ moles.}$$

Luego, como A_r de He = 4,0026, se obtiene la masa de helio (en gramos) a partir de la siguiente expresión:

$$\text{Masa de helio (en gramos)} = 1,14 \text{ moles} \times 4,0026 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa de helio} = \underline{\quad 4,56 \quad} \text{ g}$$

5. ¿Qué volumen ocupará una dada masa de gas a 180 °C y 200 mm Hg, sabiendo que a 70 °C y 1 atm ocupa un volumen de 5000 mililitros? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (a) 64,29 mL (b) 25,1 L (c) 39,8 mL (d) $2,51 \times 10^3$ mL

6. ¿Cuántos gramos de ácido nítrico, HNO₃, son necesarios para preparar 2,5 litros de una solución acuosa de dicho ácido de concentración 0,5 M? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (a) 50,4 g (b) 31,5 g (c) 78,75 g (d) 12,6 g

7. Se prepara una solución acuosa de NaOH, disolviendo 180 g de NaOH en 800 g de agua destilada. La densidad de la solución es de 1,34 g/mL.

(a) ¿Cuál es la concentración de la solución expresada en % m/m? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (i) 180,0 (ii) 0,18 (iii) 22,50 (iv) 18,37

(b) ¿Cuál es la concentración molar de dicha solución? (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

Con el M_r del NaOH (40,0 g/mol) es posible conocer los moles de NaOH en 980 g de solución.

$$n = 180 \text{ g} / (40,0 \text{ g/mol}) = 4,5 \text{ moles}$$

Luego, como la concentración molar corresponde a los moles de NaOH por 1000 mL de solución, hay que determinar los mL de solución con el dato de la densidad.

$$\text{Vol solución} = 980 \text{ g} / (1,34 \text{ g/mL}) = 731 \text{ mL}$$

$$\text{Molaridad} = (4,5 \text{ moles} / 731 \text{ mL}) \times 1000 \text{ mL}$$

$$[\text{NaOH}] = \underline{\quad 6,15 \quad} \text{ M}$$

8. Calcula el volumen (en mL) de HCl concentrado (concentración = 12 M) necesario para preparar 0,5 L de una solución de HCl 3,6 M. (*Puntaje sugerido = 6 puntos*)

Dado que el número de moles de HCl se conserva ya que solamente se está efectuando una dilución, entonces se cumple que:

$$[\text{HCl}]_{\text{inicial}} \times V_i = [\text{HCl}]_{\text{final}} \times V_f$$
$$12 \text{ M} \times V_i = 3,6 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

Despejando se obtiene $V_i = V$ de HCl 12 M.

$$\text{Volumen de HCl (12 M)} = \underline{\quad 150 \quad} \text{ mL}$$

9. Se conoce que el H_2SO_4 concentrado comercial tiene una concentración 98,0 % m/m y una densidad de $1,83 \text{ g/cm}^3$. ¿Cuál es la concentración molar del ácido comercial? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (a) 10,0 M (b) 18,3 M (c) 0,183 M (d) 98,0 M

10. Una muestra de agua contiene 325 mg de NaCl en 400 mL de solución (densidad de la solución = 1,00 g/mL). ¿Cuál es la concentración del soluto en partes por millón (ppm)? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (a) 13,89 (b) 325 (c) 0,014 (d) 813

11. Determina la fracción molar de HNO_3 en una solución 40 % m/m en dicho ácido. (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

La fracción molar de HNO_3 corresponde a: moles de HNO_3 / moles totales. Los moles totales se calculan sumando los moles de HNO_3 más los moles de agua.

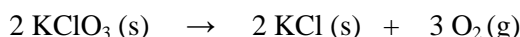
40 g de HNO_3 ($M_r = 63,01$) corresponden a 0,6348 moles.

Luego, si esos 40 g de HNO_3 están en 100 g de solución, entonces se tienen 60 g de H_2O . 60 g de agua ($M_r = 18$) corresponden a 3,333 moles.

Entonces, moles totales = 3,9678. Realizando la cuenta $0,6348 / 3,9678$ se obtiene directamente la fracción molar de HNO_3 en la solución.

$$\text{Fracción molar de HNO}_3 = \underline{\quad 0,16 \quad}$$

12. Dada la siguiente reacción equilibrada:



(a) ¿Cuántos moles de O_2 se obtendrán como máximo si se hacen reaccionar 0,30 moles de KClO_3 ? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (i) 0,45 (ii) 0,30 (iii) 0,60 (iv) 0,20

(b) Determina la masa (en gramos) de KClO_3 ($M_r = 122,5$) que será necesaria para obtener 1,5 g de O_2 . (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

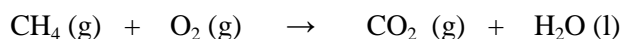
1,5 g de O_2 equivalen a 0,0469 moles. Luego, mirando la estequiometría de la reacción, se deduce que serán necesarios 0,0313 moles de $KClO_3$. Multiplicando esta cantidad por el M_r del $KClO_3$, se obtiene directamente la masa de $KClO_3$ necesaria.

$$\text{Masa de } KClO_3 = \underline{\underline{3,83}} \text{ g}$$

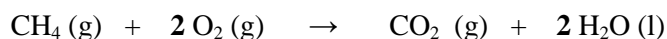
(c) Si se utilizan 245 g de $KClO_3$ ¿cuál es el número de moles de KCl que se puede obtener? (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

- (i) 1,50 (ii) 2,50 (c) 3,00 (iv) 2,00

13. Dada la siguiente reacción (sin balancear):



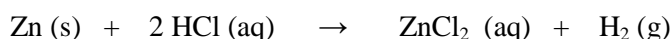
(a) Balancea la reacción. (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)



(b) ¿A qué tipo de reacción corresponde? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (i) oxidación (ii) reducción (iii) ácido-base (iv) precipitación

14. Para determinar la pureza de una muestra de cinc se toman 50 g de ella y se tratan con una solución de ácido clorhídrico 40 % m/V. Se necesitan 132 cm^3 de dicha solución para la completa reacción del cinc contenido en la muestra. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Calcula el porcentaje de cinc (masa de cinc x 100 / masa de muestra) en la muestra. (*Puntaje sugerido = 12 puntos*)

Para conocer la pureza de la muestra de Zn, primero conviene calcular el número de moles de HCl que reaccionaron.

Como la solución de HCl contiene 40 g de HCl cada 100 cm^3 de solución, entonces por regla de tres se conoce que en 132 cm^3 de solución de HCl habrá 52,8 g de HCl.

Luego, como el M_r del HCl es 36,5, entonces el número de moles de HCl que reaccionó es 1,447.

Mirando la estequiometría de la reacción, los moles de Zn que reaccionaron son 0,7235.

Conociendo que el A_r del Zn es 65,409, entonces la masa de Zn contenida en la muestra es 47,323 g.

Finalmente, el % de Zn en la muestra se calcula a partir de la siguiente expresión:

% Zn (muestra) = masa de Zn en la muestra x 100 / masa de muestra total

$$\% \text{ de Zn en la muestra} = \underline{\underline{94,6}} \%$$

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
CERTAMEN ZONAL-NIVEL 1

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

EJERCICIO 1. El litio es un metal blando de color plateado que posee una densidad extremadamente baja. Al igual que otros metales alcalinos, el litio puro es altamente inflamable y ligeramente explosivo cuando se expone al aire o al agua. Por este motivo, en la naturaleza no se lo encuentra libre como metal. Uno de los compuestos más importantes es el óxido de litio, Li_2O , ampliamente utilizado en la fabricación de esmaltes cerámicos.

26 puntos totales

- (a) Calcula la entalpía de la reacción de formación de óxido de litio: $2 \text{Li}(s) + \frac{1}{2} \text{O}_2(g) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}(s)$

Datos:

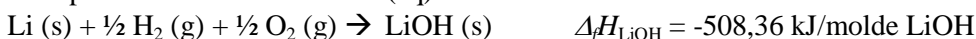
Entalpía de la siguiente reacción a 298 K:



Entalpía de formación de $\text{H}_2\text{O}(l)$ a 298 K:



Entalpía de formación de $\text{LiOH}(aq)$ a 298 K:



Puntaje parcial: 12 puntos

$$\Delta_r H = 2 \Delta_f H_{\text{LiOH}(aq)} - \Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O}(s)} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)}$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O}(s)} = 2 \Delta_f H_{\text{LiOH}(aq)} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(l)} - \Delta_r H$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O}(s)} = 2 \left(-508,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-285,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - (-131,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O}(s)} = -599,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- (b) La entalpía de formación de óxido de litio también puede medirse experimentalmente, haciendo reaccionar $\text{Li}(s)$ con cantidad suficiente de oxígeno en un pequeño recipiente colocado en un baño

de agua. Calcula por este método la entalpía de formación de óxido de litio, a partir de los datos del experimento:

- Temperatura inicial del agua del baño y del recipiente: 23,55 °C
- Temperatura final del agua del baño y del recipiente: 26,83 °C
- Capacidad calorífica del recipiente: 1,38J g⁻¹ °C⁻¹
- Masa del recipiente: 20,15 g
- Capacidad calorífica del agua: 4,18J g⁻¹ °C⁻¹
- Masa de agua en el baño: 500,0 g
- Masa de litio metálico: 161,4 mg

Puntaje parcial: 14 puntos

$$\Delta_r H = \Delta_f H_{Li_2O(s)}$$

$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = -\Delta T \left(C_{p_{H_2O}} m_{H_2O} + C_{p_{Recipiente}} m_{Recipiente} \right) \frac{6939 \text{ mg}_{Li}}{\text{mol}_{Li}} \frac{2 \text{ mol}_{Li}}{\text{mol}_{Li_2O}} \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = \frac{-(26,83^\circ\text{C} - 23,55^\circ\text{C})}{161,4 \text{ mg}_{Li}} \left(4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} 500\text{g} + 1,38 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} 20,15\text{g} \right) \frac{6939 \text{ mg}_{Li}}{\text{mol}_{Li}} \frac{2 \text{ mol}_{Li}}{\text{mol}_{Li_2O}} \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

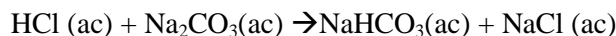
$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = -597,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

EJERCICIO 2. Se quiere valorar (conocer la concentración exacta) de una solución de HCl que fue preparada disolviendo 5,00 mL de solución concentrada de HCl en agua hasta enrasar un matraz de 250 mL.

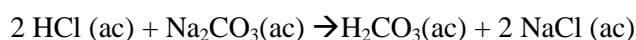
Para ello se pesa una cantidad de carbonato de sodio, Na₂CO₃, en un recipiente adecuado, se agrega un indicador (que permite visualizar el punto en el cual la reacción de neutralización se completa) y se agrega gota a gota la solución de HCl hasta observar un cambio de color en el indicador.

El punto final detectado en la neutralización depende del indicador utilizado.

En el caso de utilizar *Fenolftaleína* como indicador, la reacción de neutralización es la siguiente:



En el caso de utilizar *Naranja de metilo* como indicador, la reacción de neutralización es la siguiente:



26 puntos totales

- (a) Este procedimiento se realiza dos veces, empleando los distintos indicadores. Calcula la concentración exacta de la solución de HCl a partir de los datos de las titulaciones resumidos en el siguiente cuadro:

Titulación N°	Indicador	Masa de Na ₂ CO ₃	Volumen de solución de HCl
1	Fenolftaleína	543,4 mg	22,00 mL
2	Naranja de metilo	227,2 mg	18,40 mL

Puntaje parcial: 14 puntos

$$[HCl]_1 = \frac{543,4 \text{ mg}_{Na_2CO_3}}{22,00 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{Na_2CO_3}}{105.990 \text{ mg}_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,233 \text{ M}$$

$$[HCl]_2 = \frac{227,2 \text{ mg}_{Na_2CO_3}}{18,40 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{Na_2CO_3}}{105.990 \text{ mg}_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{2 \text{ mol}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{Na_2CO_3}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,233 \text{ M}$$

Rta: Partiendo de ambos conjuntos de datos, la concentración de HCl es 0,233 M. Considerar el total del puntaje cuando el estudiante calcula ambos valores. Si utiliza solamente una de las titulaciones para el cálculo del resultado, descontar 5 puntos.

- (b) Sabiendo que la densidad de la solución concentrada de HCl empleada para preparar el HCl diluido es $1,18 \text{ g/cm}^3$, calcula su concentración expresada como % p/p. *Nota: si no pudiste resolver el ítem a supón que la concentración de la solución de HCl diluido es 0,20 M.*

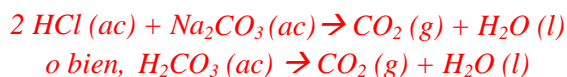
Puntaje parcial: 9 puntos

$$\text{Conc. HCl (c)} = \frac{0,233 \text{ moles}_{HCl}}{1000 \text{ mL}_{Sc}} \cdot \frac{250 \text{ mL}_{Sc}}{5 \text{ mL}_{HCl(c)}} \cdot \frac{1 \text{ mL}_{HCl(c)}}{1,18 \text{ g}_{HCl(c)}} \cdot \frac{36,46 \text{ g}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{HCl}} \cdot 100 \% \text{ p/p}$$

$$\text{Conc. HCl (c)} = 36,0 \% \text{ p/p}$$

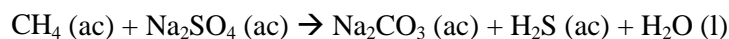
- (c) Durante la reacción de neutralización se observa la formación de burbujas. ¿A qué reacción química puede atribuirse la formación de un producto gaseoso? Escribe una ecuación química que represente dicho proceso.

Puntaje parcial: 3 puntos (descontar 2 puntos si no se aclaran los estados de agregación)



EJERCICIO 3. La mayor extinción ocurrida en la Tierra sucedió hace aproximadamente 250 millones de años. Desaparecieron aproximadamente el 95 % de las especies marinas y el 70 % de las especies de vertebrados terrestres.

Una de las hipótesis que podría explicar esta catástrofe natural involucra la liberación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en los océanos, generado por ciertas bacterias anaeróbicas. Este proceso puede representarse mediante la siguiente ecuación química:



Nota: Si bien tanto el metano como el sulfuro de hidrógeno son gases en condiciones normales de presión y temperatura, en pequeñas concentraciones pueden encontrarse disueltos en agua.

Si se produce una cantidad suficiente de H_2S , éste sube a la atmósfera. Así, los niveles de H_2S , tóxico para la mayoría de los seres vivos, aumentarían drásticamente en unos pocos cientos de años.

32 puntos totales

- (a) Supón por un momento que existe una fuente ilimitada de metano. Sabiendo que la concentración de sulfato de sodio en el agua de mares y océanos es 0,028 M, calcula la cantidad de H₂S que puede producirse, expresándolo como gramos de H₂S por litro de agua.

Puntaje parcial: 4 puntos

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = \frac{0,028 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \frac{34,08 \text{ g H}_2\text{S}}{1 \text{ mol H}_2\text{S}}$$

$$\text{cantidad H}_2\text{S (producida)/Litro} = 0,954 \text{ g}$$

- (b) La concentración promedio de metano disuelto en agua es 3,44 μmoles/m³. Sabiendo que 1 μmol equivale a 10⁻⁶ moles y que 1 litro equivale a 1 dm³, calcula la concentración de metano disuelto expresada como moles.L⁻¹.

Puntaje parcial: 6 puntos

$$\text{Conc. CH}_4 = \frac{3,44 \mu\text{mol CH}_4}{1 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ mol}}{10^{-6} \mu\text{mol}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}$$

$$\text{Conc. CH}_4 = 3,44 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

- (c) Vuelve a calcular la concentración de H₂S en moles.L⁻¹ generado en el agua, teniendo en cuenta la concentración de sulfatos 0,028 M y la concentración real de metano disuelto (calculada en el ítem b). *Nota: si no pudiste calcular la concentración de CH₄ disuelto, considera que es 4.10⁻⁹ M.*

Puntaje parcial: 3 puntos

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = 3,44 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol CH}_4}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol CH}_4}$$

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = 3,44 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Nota: El concepto importante aquí es el de reactivo limitante (metano).

- (d) Para especies que se encuentran en muy baja concentración, como por ejemplo el H₂S en aire, se utiliza como unidad de medida la "parte por millón" o ppm. En nuestro caso, 1 ppm de H₂S es equivalente a una concentración de H₂S de 1 g en 1.000.000 g de aire.

Sabiendo que la concentración letal de H₂S (g) en la atmósfera es de 500 ppm y suponiendo que el aire limpio está formado por 80% N₂ y 20% O₂ (en moles), calcula cuál sería el porcentaje (en moles) de H₂S (g) que corresponde a esta concentración letal (500 ppm). Considera que la atmósfera contaminada está compuesta exclusivamente por N₂, O₂ y H₂S y que su presión total es 1,00 atm.

Puntaje parcial: 8 puntos

$$\% \text{ H}_2\text{S} = \frac{\frac{500 \text{ g H}_2\text{S}}{34,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{999,500 \text{ g aire limpio}}{0,2 \cdot 32,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,8 \cdot 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{500 \text{ g H}_2\text{S}}{34,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} 100 \%$$

$$\% H_2S = 0,042 \%$$

- (e) A partir de lo calculado en el ítem d, calcula la presión (expresada en atmósferas) que deberá alcanzar el H_2S (g) para resultar letal (es decir, llegar a una concentración de 500 ppm).

Nota: Si no pudiste calcular el % H_2S (g) en la atmósfera que corresponde a 500 ppm, considera que es 0,05 %.

Puntaje parcial: 4 puntos

$$p_{H_2S} = \frac{0,042 \%}{100 \%} \cdot 1,00 \text{ atm}$$

$$p_{H_2S} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

- (f) Parte del H_2S se encontrará disuelto en agua y otra parte será liberado a la atmósfera. La cantidad de H_2S disuelta en agua está relacionada con la presión del H_2S gaseoso en la atmósfera a partir de la denominada “constante de Henry” para este gas en agua, la cual relaciona la concentración del gas disuelto en el agua (C_{ac}) y la presión parcial del gas en el ambiente (p):

$$K_{Henry, H_2S} = \frac{C_{ac}}{p}$$

$$K_{Henry, H_2S} = 0,087 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$$

A partir de estos datos, calcula la concentración de H_2S que debería haber disuelta en el agua para que se alcance una concentración letal en la atmósfera.

Nota: Si no pudiste calcular la presión que debe alcanzar el H_2S en la atmósfera para resultar letal, considera que es $6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

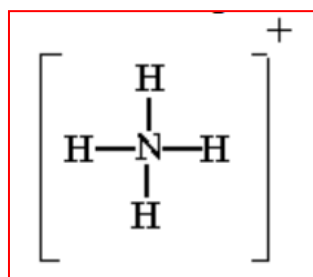
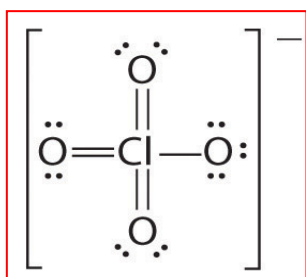
Puntaje parcial: 7 puntos

$$H_2S_{(ac)} = 0,087 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$$C_{ac, H_2S} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

EJERCICIO 4. 16 puntos totales

Escribe una estructura de Lewis aceptable para cada una de estas especies: ClO_4^- (anión perclorato) y NH_4^+ (catión amonio). **Puntaje parcial: 5 puntos por cada estructura.**



Predice la geometría molecular de cada una de las especies del ítem **a** en base a la Teoría de Repulsión Entre Pares de Electrones de Valencia (TREPEV). **Puntaje parcial: 3 puntos por cada geometría.**

Geometría ClO_4^- : tetraédrica; Geometría NH_4^+ : tetraédrica.

DATOS $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL - NIVEL 2

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

EJERCICIO 1. (40 Puntos Totales)

Hacia fines de 1920 la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de hidrocarburos sustituidos total o parcialmente por átomos de flúor y cloro. Genéricamente denominados como “clorofluorocarbonos”, estos compuestos fueron conocidos también, a partir de su nombre comercial, como “freones”. Inicialmente fueron considerados entre los productos más extraordinarios que haya inventado el hombre: sus propiedades físicas les confieren excelentes propiedades refrigerantes dado que son fácilmente licuables a temperaturas ordinarias. Asimismo, son no inflamables, no tóxicos y químicamente inertes.

- (a) Indica las interacciones intermoleculares que esperas que presente un sistema líquido formado por moléculas del freón CCl_2F_2 . ¿Qué tipo de interacciones serán las predominantes en este sistema?

Los enlaces C-Cl y C-F están polarizados debido a que los halógenos son más electronegativos que el carbono, por lo que se esperan interacciones dipolares presentes en el sistema (dipolo-dipolo). Por otro lado, las interacciones de Van der Waals serán apreciables debido a la elevada polarizabilidad del cloro, y de hecho serán las interacciones principales del sistema. (7 puntos. 4 puntos notar que las interacciones predominantes serán las dispersivas (London, VdW), y 3 puntos analizar todas las interacciones presentes)

- (b) ¿Qué cantidad de CCl_2F_2 debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a 20°C ?
Datos: $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6,02 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

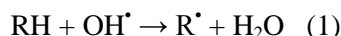
$$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = -n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) \quad (5 \text{ puntos})$$

$$m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = \frac{-n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K})}{\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2)} \cdot Mr_{\text{CCl}_2\text{F}_2} =$$
$$= \left[\frac{(180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 4,184 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot (20\text{K}) + (180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 6020 \text{ J} / \text{mol}}{34700 \text{ J} / \text{mol}} \right] \cdot 120,91(\text{g} / \text{mol})$$
$$m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 212,7 \text{ g}$$

(10 puntos) Si calculan la cantidad en moles otorgar todo el puntaje.

(15 Puntos totales)

Casi la totalidad de los contaminantes gaseosos son oxidados rápidamente en la troposfera por los radicales OH^\bullet . Este es el caso de la mayoría de los hidrocarburos, RH, para los cuales la constante de velocidad de la reacción (cuya ley de velocidad no depende de las concentraciones de productos):



tiene un alto valor promedio aún a bajas temperaturas en la tropósfera. El proceso de oxidación descrito por la ecuación (1) obedece una ley experimental de velocidad de orden 1 en cada uno de los reactivos, y orden 2 global.

- (c) Para una concentración constante de radicales OH^\bullet . La constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media de RH.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{\ln 2}{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 17328,6 \text{ s} = 4,8 \text{ h} \quad (5 \text{ puntos})$$

Cero puntos si utiliza la ecuación de orden 2 para calcular el tiempo de vida media.

- (d) Si se realiza un experimento análogo al descrito en el ítem (c) pero en condiciones tales que la concentración de radicales OH^\bullet se duplica, ¿cambiará el tiempo de vida media de la especie RH? Justifica claramente tu respuesta.

Como la reacción es de orden 1 en OH^\bullet , si se mantiene la concentración de OH^\bullet constante pero se duplica su valor, la constante medida para el decaimiento de RH será el doble, por lo que el tiempo de vida media caerá a la mitad. (5 puntos)

- (e) La energía de activación de la reacción (1) vale 50 kJ mol^{-1} . Calcula la constante de velocidad de la reacción (1) a 270K en las mismas condiciones de concentración de radicales OH^\bullet del inciso (c).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$k_1 = k_2 \exp\left(\frac{-50.000 \text{ (J/mol)}}{8,314 \text{ J/(K.mol)}} \left(\frac{1}{270 \text{ K}} - \frac{1}{250 \text{ K}}\right)\right) = 2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

(8 puntos)

EJERCICIO 2. (30 Puntos Totales)

La tabla siguiente muestra la entalpía y energía de Gibbs de formación estándar de tres óxidos metálicos diferentes a 25°C:

Oxido	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
HgO(s)	-90,84	-58,55
CO(g)	-110,52	-137,15
SiO ₂ (s)	-910,94	-856,67

(a) Sin realizar ninguna cuenta, predice el signo de ΔS_f° para SiO_2 y CO .

$\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ ($\Delta S_f^\circ < 0$, disminuye el número de partículas en fase gaseosa)

$\text{C(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ ($\Delta S_f^\circ > 0$, aumenta el número de partículas en fase gaseosa)

3 puntos parciales cada correcta, 6 puntos totales

(b) ¿A qué temperatura descompone espontáneamente en Hg y O_2 ? Supone que ΔH_f y ΔS_f no varían apreciablemente con la temperatura.

A partir de los datos de ΔH_f° y ΔG_f° puede calcularse ΔS_f° , según:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \Rightarrow \Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = \frac{-90.840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-58.550 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = -108,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 puntos obtener ΔS_f°

Con el valor de ΔS_f° , y suponiendo que ΔS_f° y ΔH_f° no varían con la temperatura, se puede buscar la temperatura a partir de la cual ΔG_f cambia de signo (y se vuelve espontánea la descomposición del óxido):

$$\Delta G = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ = 0 \Rightarrow \frac{\Delta H_f^\circ}{\Delta S_f^\circ} = \frac{-90840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-108,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 838,3 \text{ K}$$

6 puntos calcular la temperatura a la cual descompone espontáneamente. 9 puntos totales

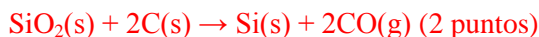
(c) Calcula la temperatura necesaria para reducir $\text{SiO}_2(\text{s})$ a Si(s) empleando carbón (C(s)), supone que se oxida únicamente a CO(g) .

Calculo ΔS_f° de los óxidos involucrados:

$$\Delta S_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = 89,36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = -182,11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6 puntos calcular los ΔS_f° (3 puntos cada uno)

La reacción que busco describir es:



$$\Delta G = 2\Delta G_f(\text{CO}) - \Delta G_f(\text{SiO}_2) \quad (2 \text{ puntos})$$

Busco que $\Delta G < 0$ para que el proceso sea espontáneo, por lo que:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2 \times (\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - T\Delta S_f^\circ(\text{CO})) - (\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2) - T\Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2)) < 0 \\ 2(-110520 - 89,36T) - (-910940 - (-182,11T)) &< 0 \\ T &> 1912 \text{ K} \end{aligned}$$

(5 puntos)

EJERCICIO 3. (30 Puntos Totales)

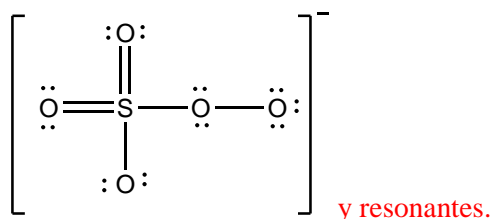
Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
1,3-propandiol	1,3-propanodiol	$[\text{O}_3\text{S-OO}]^{2-}$	PH_3	NH_3

- (a) ¿Esperas que el punto de ebullición de **2** sea mayor o menor que el del compuesto **1**? Justifica claramente tu respuesta.

Se espera que la especie **1** posea un punto de ebullición mayor a la especie **2**, debido a que si bien las interacciones dispersivas y dipolares serán similares en ambos compuestos, la presencia de grupos $-\text{OH}$ en **1** permite la formación de interacciones de tipo puente hidrógeno, que estabilizan la fase condensada. (10 Puntos)

- (b) Describe la estructura electrónica de **3** (anión peroxisulfato) en base al modelo de Lewis.



(10 Puntos totales. 5 Puntos si no dibuja las resonantes)

- (c) Sabiendo que los ángulos de enlace H-P-H en **4** son de 92° , describe el enlace químico en la fosfina (**4**) empleando la Teoría de Enlace de Valencia.

Si los ángulos en la fosfina son cercanos a 90° , no es necesario hibridizar el átomo de fósforo para describir el enlace químico. Los enlaces P-H quedarían descritos como enlaces $\sigma(\text{p},\text{p})$, y el par libre del fósforo quedaría ubicado en el orbital $3s$. (5 Puntos)

- (d) ¿Esperas que el compuesto **5** sea una base más fuerte que **4**? Justifica claramente tu respuesta.
Ayuda: La descripción de la estructura electrónica realizada en el ítem anterior puede resultarte una buena fuente de inspiración para resolver este ítem.

En la fosfina, el par libre del P queda ubicado sobre un orbital s . Por su parte, el par libre en el N del amoníaco queda ubicado en un orbital de tipo sp^3 . Al contener cierta composición de orbitales p , los orbitales sp^3 en el NH_3 interactúan menos con el núcleo que los orbitales s y poseen una mayor direccionalidad, lo cual contribuye a aumentar su disponibilidad para dar reacciones de tipo ácido base (aceptar un protón). Todo esto conlleva a que el NH_3 sea una base y la fosfina no. (5 Puntos)

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL - NIVEL 2-bis

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

EJERCICIO 1. (38 Puntos Totales)

Hacia fines de 1920 la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de hidrocarburos sustituidos total o parcialmente por átomos de flúor y cloro. Genéricamente denominados como “clorofluorocarbonos”, estos compuestos fueron conocidos también, a partir de su nombre comercial, como “freones”. Inicialmente fueron considerados entre los productos más extraordinarios que haya inventado el hombre: sus propiedades físicas les confieren excelentes propiedades refrigerantes dado que son fácilmente licuables a temperaturas ordinarias. Asimismo, son no inflamables, no tóxicos y químicamente inertes.

- (f) Indica las interacciones intermoleculares que esperas que presente un sistema líquido formado por moléculas del freón CCl_2F_2 . ¿Qué tipo de interacciones serán las predominantes en este sistema?

Los enlaces C-Cl y C-F están polarizados debido a que los halógenos son más electronegativos que el carbono, por lo que se esperan interacciones dipolares presentes en el sistema (dipolo-dipolo). Por otro lado, las interacciones de Van der Waals serán apreciables debido a la elevada polarizabilidad del cloro, y de hecho serán las interacciones principales del sistema. (7 puntos. 4 puntos notar que las interacciones predominantes serán las dispersivas (London, VdW), y 3 puntos analizar todas las interacciones presentes)

- (g) ¿Qué cantidad de CCl_2F_2 debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a 20°C ?
Datos: $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6,02 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

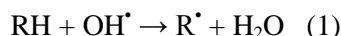
$$n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = -n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) \quad (5 \text{ puntos})$$

$$m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = \frac{-n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K})}{\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2)} \cdot Mr_{\text{CCl}_2\text{F}_2} =$$
$$= \left[\frac{(180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 4,184 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot (20\text{K}) + (180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 6020 \text{ J} / \text{mol}}{34700 \text{ J} / \text{mol}} \right] \cdot 120,91(\text{g} / \text{mol})$$
$$m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = 212,7 \text{ g}$$

(10 puntos) Si presenta el resultado en moles, otorgar todo el puntaje también.

(15 Puntos totales)

Casi la totalidad de los contaminantes gaseosos son oxidados rápidamente en la troposfera por los radicales OH^\bullet . Este es el caso de la mayoría de los hidrocarburos, RH, para los cuales la constante de velocidad de la reacción (cuya ley de velocidad no depende de las concentraciones de productos):



tiene un alto valor promedio aún a bajas temperaturas en la tropósfera. El proceso de oxidación descrito por la ecuación (1) obedece una ley experimental de velocidad de orden 1 en cada uno de los reactivos, y orden 2 global.

- (h) Para una concentración constante de radicales OH^\bullet . La constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media de RH.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{\ln 2}{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 17328,6 \text{ s} = 4,8 \text{ h} \quad (5 \text{ puntos})$$

Cero puntos si utiliza la ecuación de orden 2 para calcular el tiempo de vida media.

- (i) Si se realiza un experimento análogo al descrito en el ítem (c) pero en condiciones tales que la concentración de radicales OH^\bullet se duplica, ¿cambiará el tiempo de vida media de la especie RH? Justifica claramente tu respuesta.

Como la reacción es de orden 1 en OH^\bullet , si se mantiene la concentración de OH^\bullet constante pero se duplica su valor, la constante medida para el decaimiento de RH será el doble, por lo que el tiempo de vida media caerá a la mitad. (5 puntos)

- (j) La energía de activación de la reacción (1) vale 50 kJ mol^{-1} . Calcula la constante de velocidad de la reacción (1) a 270K en las mismas condiciones de concentración de radicales OH^\bullet del inciso (c).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$k_1 = k_2 \exp\left(\frac{-50.000(\text{J/mol})}{8,314\text{J/(K.mol)}} \left(\frac{1}{270\text{K}} - \frac{1}{250\text{K}}\right)\right) = 2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

(6 puntos)

EJERCICIO 2. (30 Puntos Totales)

La tabla siguiente muestra la entalpía y energía de Gibbs de formación estándar de tres óxidos metálicos diferentes a 25°C:

Oxido	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
HgO(s)	-90,84	-58,55
CO(g)	-110,52	-137,15
SiO ₂ (s)	-910,94	-856,67

(d) Sin realizar ninguna cuenta, predice el signo de ΔS_f° para SiO_2 y CO .

$\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ ($\Delta S_f^\circ < 0$, disminuye el número de partículas en fase gaseosa)

$\text{C(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ ($\Delta S_f^\circ > 0$, aumenta el número de partículas en fase gaseosa)

3 puntos parciales cada correcta, 6 puntos totales

(e) ¿A qué temperatura descompone espontáneamente en Hg y O_2 ? Supone que ΔH_f y ΔS_f no varían apreciablemente con la temperatura.

A partir de los datos de ΔH_f° y ΔG_f° puede calcularse ΔS_f° , según:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \Rightarrow \Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = \frac{-90.840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - (-58.550 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = -108,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3 puntos obtener ΔS_f°

Con el valor de ΔS_f° , y suponiendo que ΔS_f° y ΔH_f° no varían con la temperatura, se puede buscar la temperatura a partir de la cual ΔG_f cambia de signo (y se vuelve espontánea la descomposición del óxido):

$$\Delta G = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ = 0 \Rightarrow \frac{\Delta H_f^\circ}{\Delta S_f^\circ} = \frac{-90840 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{-108,35 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 838,3 \text{ K}$$

6 puntos calcular la temperatura a la cual descompone espontáneamente. 9 puntos totales

(f) Calcula la temperatura necesaria para reducir $\text{SiO}_2(\text{s})$ a Si(s) empleando carbón (C(s)), supone que se oxida únicamente a CO(g) .

Calculo ΔS_f° de los óxidos involucrados:

$$\Delta S_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = 89,36 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} ; \Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = -182,11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6 puntos calcular los ΔS_f° (3 puntos cada uno)

La reacción que busco describir es:



$$\Delta G = 2\Delta G_f(\text{CO}) - \Delta G_f(\text{SiO}_2) \quad (2 \text{ puntos})$$

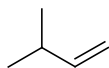
Busco que $\Delta G < 0$ para que el proceso sea espontáneo, por lo que:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2 \times (\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - T\Delta S_f^\circ(\text{CO})) - (\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2) - T\Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2)) < 0 \\ 2(-110520 - 89,36T) - (-910940 - (-182,11T)) &< 0 \\ T &> 1912 \text{ K} \end{aligned}$$

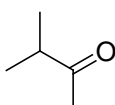
(5 puntos)

EJERCICIO 3. (30 Puntos Totales)

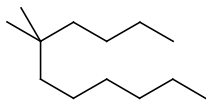
(a) Los nombres correctos se encuentran en los recuadros. (**Puntaje total: 8 Puntos; 2 Puntos por cada respuesta correcta**).



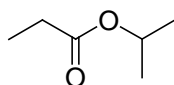
3-metil-1-buteno



3-metil-butanona

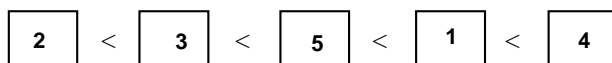
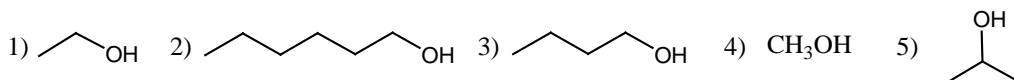


5,5-dimetilundecano

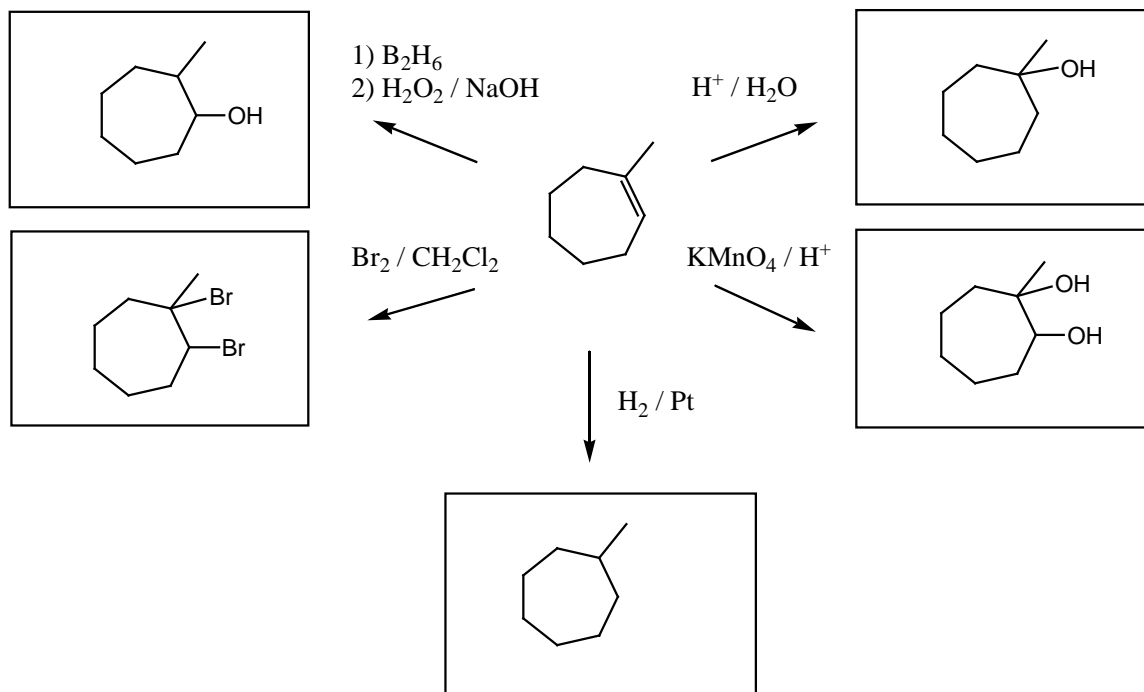


propionato de isopropilo o propionato de 1-metiletilo

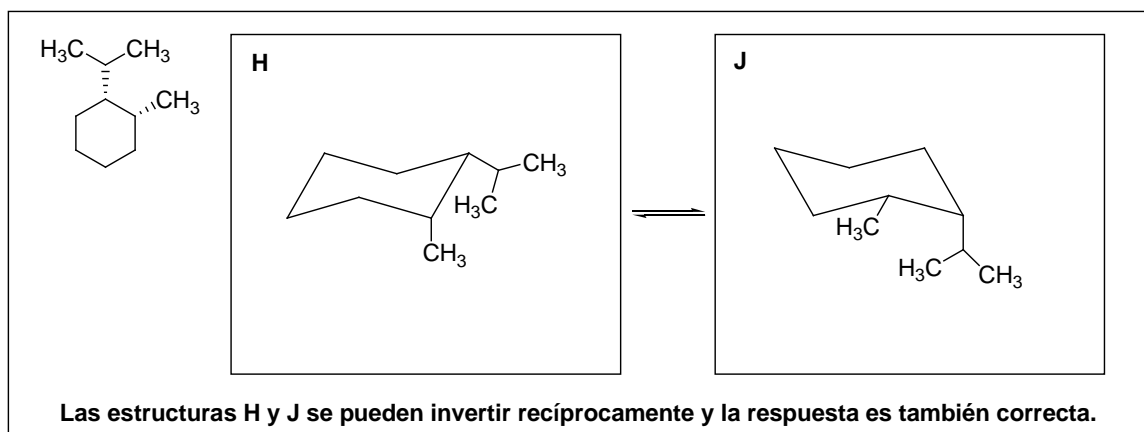
(b) El orden creciente se indica en los casilleros. (**Puntaje total: 10 Puntos; 2 Puntos por cada respuesta correcta**).



(c) Las estructuras de los productos se indican en los correspondientes recuadros. **(Puntaje total: 10 Puntos; 2 Puntos por cada producto correcto).**



(d) Los conformeros se indican en los correspondientes recuadros. **(Puntaje total: 4 Puntos; 2 Puntos por cada conformero correcto).**



26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 5 DE OCTUBRE DE 2016
 CERTAMEN ZONAL - NIVEL 3 - RESPUESTAS

Problema 1. (38 Puntos)

(A)(1) Las respuestas correctas son: **(Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 3 Puntos por cada respuesta correcta)**

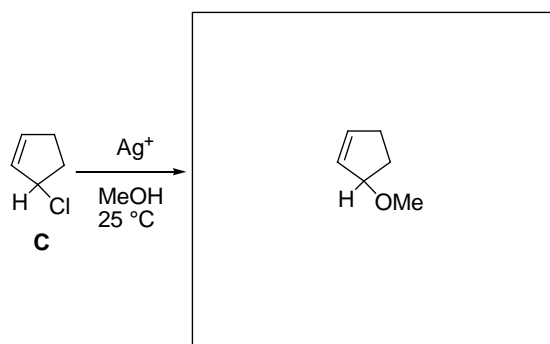
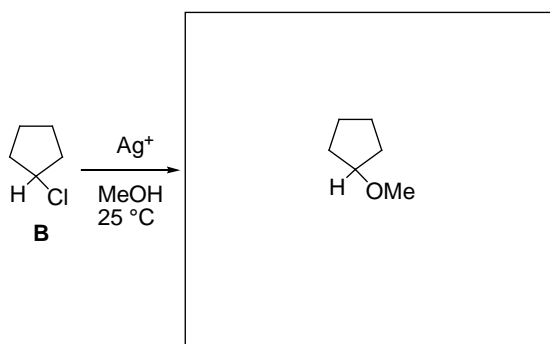
(i) El compuesto **C** es el más reactivo frente al ion Ag^+ porque se forma un carbocatión alílico.

(ii) El compuesto **B** presenta la misma reactividad que el compuesto **C** frente al ion Ag^+ .

(iii) El compuesto **A** es el menos reactivo porque el carbocatión que se forma no es aromático.

(iv) El comportamiento de **A**, **B** y **C** frente al ion Ag^+ depende del efecto estérico del átomo de cloro.

(2) Las estructuras correctas son las siguientes. **(Puntaje total del ítem: 4 Puntos; Se sugiere 2 Puntos por cada estructura correcta)**



(3) La respuesta correcta es: **(Puntaje total del ítem: 3 Puntos)**

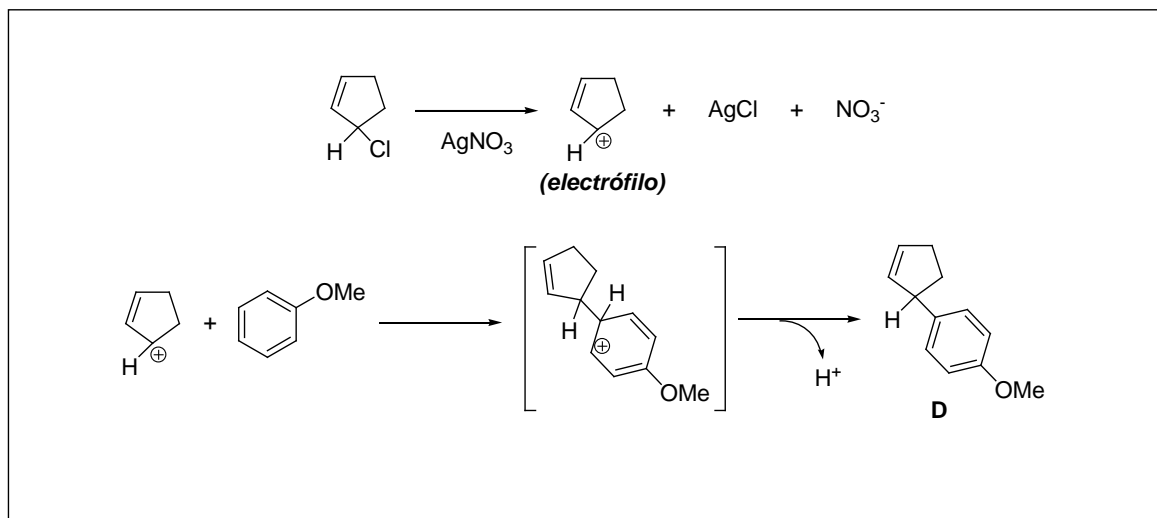
(i) Adición electrofílica.

(ii) Sustitución nucleofílica unimolecular.

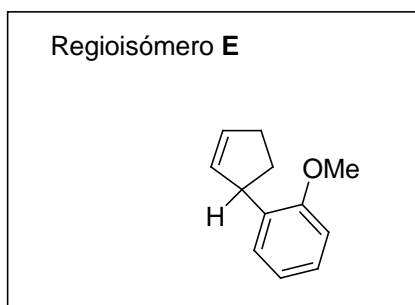
(iii) Sustitución nucleofílica bimolecular.

(iv) Sustitución electrofílica aromática.

(4) El mecanismo es el siguiente. **(Puntaje total del ítem: 8 Puntos; 3 Puntos por indicar la reacción de formación del electrófilo; 5 Puntos por el mecanismo de la SEA)**



(5) La estructura del regioisómero E se indica en el recuadro. (Puntaje total del ítem: 4 Puntos)



(B) La respuesta correcta es la siguiente. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

(i) 3 centros estereogénicos.

(ii) 5 centros estereogénicos.

(iii) 8 centros estereogénicos.

(iv) 9 centros estereogénicos.

(C) (i) La respuesta correcta es la siguiente. (Puntaje total del ítem: 4 Puntos)

4

18

26

22

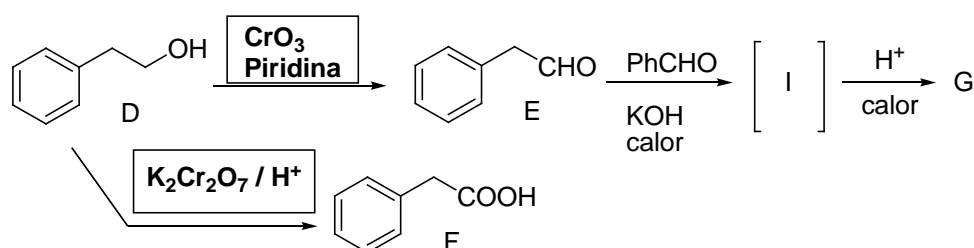
10

(ii) Las respuestas correctas son las siguientes. (Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 2 Puntos por cada respuesta correcta)

- (i) El [18]-anuleno no verifica la regla de Hückel.
- (ii) El [18]-anuleno es una molécula plana.
- (iii) El [18]-anuleno verifica la regla de Hückel.
- (iv) Los orbitales *p* del [18]-anuleno se solapan entre ellos.
- (v) El [18]-anuleno presenta un sistema π extendido.

Problema 2.(30 Puntos)

(1) Los reactivos correctos son los que se indican en los respectivos recuadros.(Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 3 Puntos por cada respuesta correcta)



(2) Dibuja en el recuadro la estructura del compuesto **G**.(Puntaje total del ítem: 5 Puntos)

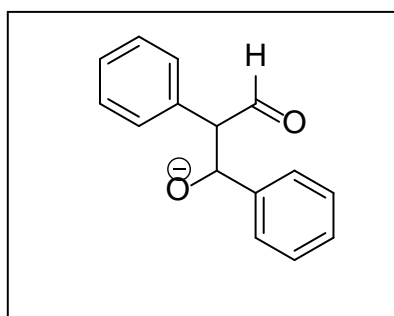


Ambas estructuras son correctas.

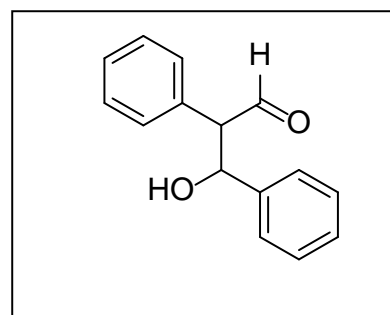
(3)La respuesta correcta se indica en el recuadro. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

- (i) Adición Nucleofílica (ii) Adición Electrofílica
- (iii) SN1 (iv) Reacción de reducción

(4) Dibuja en el recuadro la estructura del intermediario **I**.(Puntaje total del ítem: 5 Puntos)



o su forma protonada



Ambas estructuras son correctas.

(5) La respuesta correcta es la siguiente. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

El compuesto **G** presenta **2** estereoisómeros.

El compuesto **G** presenta **1** estereoisómeros.

El compuesto **G** presenta **3** estereoisómeros.

(6) La respuesta correcta se indica a continuación. (Puntaje total del ítem: 3 Puntos)

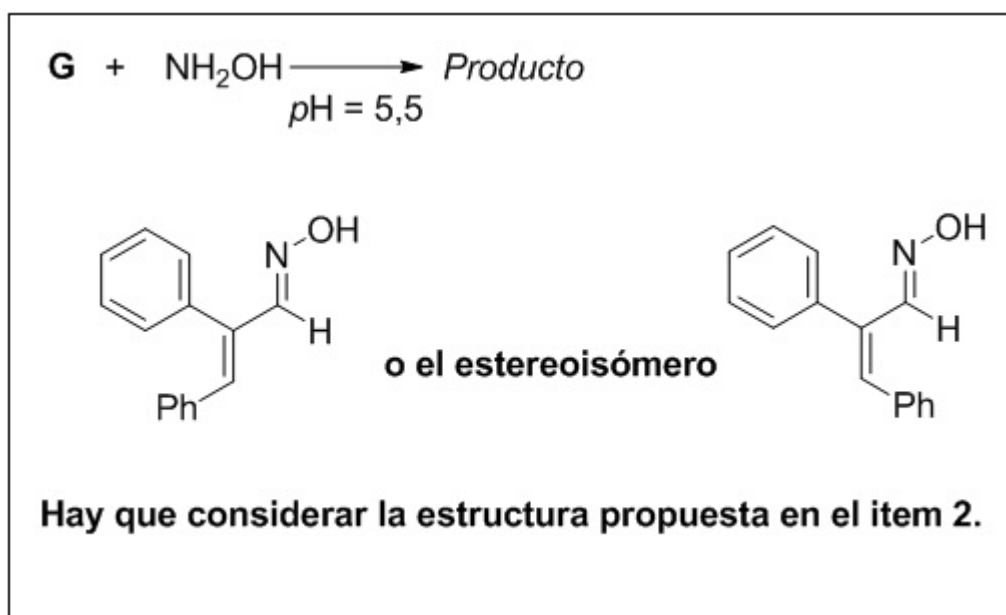
(i) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *Z*.

(ii) En la reacción se forman ambos estereoisómeros, *E* y *Z*.

(iii) En la reacción se forma sólo el estereoisómero *E*.

(iv) En la reacción no se forma ningún estereoisómero.

(7) La estructura del producto se muestra en el recuadro. (Puntaje total del ítem: 5 Puntos)



Problema 3. (32 puntos)

-A-



(a) Puntaje total: 4 puntos (2 puntos por concentración de H_3BO_3 y 2 puntos por concentración de $H_2BO_3^-$)

A partir de la información del enunciado, se sabe que:

$$[H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] = [BBS] = 100 \text{ mM} = 0,100 \text{ M.}$$

$$[H^+] = 3,16 \times 10^{-9} \text{ M.}$$

A partir de la expresión de K_a es posible conocer la relación entre $[H_3BO_3]$ y $[H_2BO_3^-]$:

$$K_a = \frac{[H^+][H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = \frac{3,16 \times 10^{-9} [H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} = 7,24 \times 10^{-10}$$

Así, $0,22895 [H_3BO_3] = [H_2BO_3^-]$.

Reemplazado en el balance de masa del BBS:

$$[H_3BO_3] + 0,22895 [H_3BO_3] = 0,100 \text{ M.}$$

Despejando, obtenemos que $[H_3BO_3] = 0,0814 \text{ M}$ y $[H_2BO_3^-] = 0,0186 \text{ M}$.

(b) Puntaje total: 5 puntos

Como se mostró en el ítem a), a $\text{pH} = 8,50$ se cumple que $0,22895 [H_3BO_3] = [H_2BO_3^-]$.

Ahora, como se parte de 25,00 mL de solución de borato de sodio y se lleva a 100,0 mL finales, la concentración total de BBS estará dada por la siguiente expresión:

$$[BBS] = \frac{0,100 \text{ M} \cdot 25,00 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL}} = 0,025 \text{ M} = [H_3BO_3] + [H_2BO_3^-] = 1,22895 [H_3BO_3]$$

Despejando se obtiene la concentración de ácido bórico: $[H_3BO_3] = 0,0203 \text{ M}$. A partir de la concentración de ácido bórico es posible conocer, también que: $[H_2BO_3^-] = 0,0047 \text{ M}$.

Luego, el HCl agregado será el responsable de transformar una parte de $H_2BO_3^-$ en H_3BO_3 para formar la solución *buffer* de BBS de $\text{pH} = 8,50$. Entonces:

$$[H_3BO_3] = 0,0203 \text{ M} = [HCl]_{\text{agregado}} = \frac{1 \text{ M} \cdot V_{HCl}}{100,0 \text{ mL}}$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 2,03 \text{ mL}$.

c) Puntaje total: 6 puntos

Para conocer el ΔpH , es necesario calcular primero el pH inicial (antes del agregado de NaOH) y el pH final (es decir, después del agregado de NaOH).

Para calcular el pH inicial se conoce que $[H_3BO_3] = 70 \text{ mM}$ y $[H_2BO_3^-] = 30 \text{ mM}$. Dada la relación de concentraciones entre el ácido y la base conjugada se tiene una solución *buffer*, entonces:

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[H_2BO_3^-]}{[H_3BO_3]} \right) = 9,14 + \log \left(\frac{0,03}{0,07} \right)$$

Resolviendo se obtiene que $\text{pH}_{\text{inicial}} = 8,77$.

Para conocer el pH final primero hay que calcular la concentración de NaOH agregada:

$$[\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{r, \text{NaOH}}} \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = \frac{0,100 \text{ g}}{40 \text{ g}} \frac{1000 \text{ mL mol}}{100 \text{ mL L}} = 0,025 \text{ M}$$

Entonces, las concentraciones de $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ y de $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ en el equilibrio serán:

$$[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0,070 \text{ M} - 0,025 \text{ M} = 0,045 \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 0,030 \text{ M} + 0,025 \text{ M} = 0,055 \text{ M}$$

Luego, el pH final se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}\right) = 9,14 + \log\left(\frac{0,055}{0,045}\right) = 9,23$$

Entonces, $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$, es decir: $\Delta\text{pH} = 0,46$.

(d) Puntaje total: 3 puntos

Para calcular β al pH de la solución reguladora dada, es necesario conocer la concentración de H^+ , de OH^- y la concentración total del *buffer*.

A partir de $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ y de $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$, como se vio en el ítem anterior, es posible conocer el pH de la solución y, entonces, $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$.

$$\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]}\right) = 9,14 + \log\left(\frac{0,03}{0,07}\right) = 8,77$$

$$[\text{H}^+] = 1,70 \times 10^{-9} \text{ M} \text{ y } [\text{OH}^-] = 5,88 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

$$\text{Además, } [\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{H}_3\text{BO}_3] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] = 0,100 \text{ M}.$$

Con todos estos datos, reemplazamos en la expresión de β y calculamos entonces la capacidad reguladora de la solución a su propio pH:

$$\beta = 2,303 \left([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + \frac{K_a [\text{H}^+] [\text{buffer}]_{\text{total}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \right)$$

$$\beta = 2,303 \left(1,70 \times 10^{-9} \text{ M} + 5,88 \times 10^{-6} \text{ M} + \frac{7,24 \times 10^{-10} \cdot 1,70 \times 10^{-9} \text{ M} \cdot 0,100 \text{ M}}{(7,24 \times 10^{-10} + 1,70 \times 10^{-9} \text{ M})^2} \right)$$

De esta manera, $\beta = 0,048 \text{ M}$.

(e) Puntaje total: 4 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i-La capacidad reguladora de una solución 100 mM en BSS vale 0,0576 si $\text{pH} =$

V

$\text{p}K_a$ de H_3BO_3 .

ii-La capacidad reguladora de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es 10 veces más grande que el de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

V

iii-El pH de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

V

iv-El cambio de pH producido por el agregado de $2,5 \times 10^{-2}$ moles de NaOH sólido a 1 L de una solución que es 70 mM en ácido bórico y 30 mM en borato de sodio es idéntico al observado si esa misma cantidad de NaOH sólido se agrega a 1 L de una solución que es 7 mM en ácido bórico y 3 mM en borato de sodio.

F

-B-

(a) Puntaje total: 3 puntos

La fracción de Ba(II) precipitada se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$\text{fracción Ba(II)}_{\text{precipitada}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}} - [\text{Ba}^{2+}]_{\text{solución}}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}}}$$

$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{solución}}$ es dato y vale $2,5 \times 10^{-3}$ M. Luego, para conocer $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}}$ simplemente hay que corregir por dilución la concentración de Ba^{2+} inicial dada en el enunciado.

$$[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{inicial}} \cdot 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = \frac{0,01 \text{ M} \cdot 100 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Entonces:

$$\text{fracción Ba(II)}_{\text{precipitada}} = \frac{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}} - [\text{Ba}^{2+}]_{\text{solución}}}{[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ M} - 2,5 \times 10^{-3} \text{ M}}{5 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

De esta manera, fracción de $\text{Ba(II)}_{\text{precipitada}} = 0,5$.

(b) Puntaje total: 4 puntos

Nos piden $[\text{Pb}^{2+}]$ en solución después de la mezcla. Al conocer que $[\text{Ba}^{2+}]$ después de la mezcla vale $2,5 \times 10^{-3}$ M y que obviamente hay equilibrio con $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (s), entonces se cumple K_{ps} del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$:

$$K_{\text{ps Ba}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 = 6 \times 10^{-10}$$

Reemplazando en la expresión anterior con $[\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \times 10^{-3}$ M, se obtiene la concentración de iodato en solución: $[\text{IO}_3^-] = 4,9 \times 10^{-4}$ M.

Luego, reemplazando en la expresión del K_{ps} del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es posible obtener $[\text{Pb}^{2+}]$:

$$K_{ps\text{Pb}(\text{IO}_3)_2} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 3 \times 10^{-13} = [\text{Pb}^{2+}](4,9 \times 10^{-4})^2$$

De esta manera: $[\text{Pb}^{2+}] = 1,25 \times 10^{-6} \text{ M}$.

(b) 3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta)

i-Dado que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar, al agregar IO_3^- , que la fracción precipitada de $\text{Pb}(\text{II})$ sea mayor que la de $\text{Ba}(\text{II})$ ya que la solubilidad del $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ es menor que la del $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

ii-Si a los 100 mL de solución de $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M}$ se le agrega solución de IO_3^- siempre precipitarán tanto $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ como $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, para cualquier valor de concentración de IO_3^- agregada.

iii-Como el $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ es más soluble que el $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ y teniendo en cuenta que la solución inicial contiene igual concentración de Pb^{2+} y de Ba^{2+} es de esperar que al agregar IO_3^- la concentración de Pb^{2+} en la solución final sea mayor que la de Ba^{2+} .

iv-Dado el valor de la concentración de IO_3^- agregada no es posible que precipiten $\text{Ba}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{II})$ ambos al 100 %.

X
X