

27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE AGOSTO DE 2017

CERTAMEN INTERCOLEGIAL–INICIAL – RESPUESTAS

1. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F). (*Puntaje sugerido = 6 puntos; 1,5 puntos por cada respuesta correcta*)

(i) Los isótopos son átomos que tienen igual número de neutrones.

F

(ii) Si dos átomos tienen igual número de masa son isótopos.

F

(iii) ^{12}C y ^{14}C son isótopos.

V

(iv) Un par de isótopos tienen igual número de masa pero distinto número atómico.

F

2. Completa la siguiente tabla: (*Puntaje sugerido = 4,5 puntos; 0,5 puntos por cada respuesta correcta*)

Elemento	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones
$^{59}_{28}\text{Ni}$	28	31	28
$^{80}_{35}\text{Br}$	35	45	35
$^{15}_7\text{N}$	7	8	7

3. ¿Cuál de los siguientes símbolos representa un miembro de la familia de los halógenos? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

(a) Cl

(b) Si

(c) O

(d) Cs

4. ¿Cuál de los siguientes elementos corresponde a un miembro de la familia de los metales de transición? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

(a) bromo

(b) cromo

(c) argón

(d) calcio

5. La densidad del hierro metálico es de $7874 \text{ kg} / \text{m}^3$. ¿Qué volumen (en dm^3) ocupará una masa de 500 g? (*Puntaje sugerido = 4 puntos; se sugiere asignar 2 puntos si el estudiante supo aplicar la fórmula de densidad correctamente pero cometió algún error con las unidades*)

$$d = \frac{m}{V} = 7874 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 7,874 \frac{\text{kg}}{\text{dm}^3}$$

$$\Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{0,5 \text{ kg}}{7,874 \text{ kg}} \text{ dm}^3$$

Volumen = 0,0635 dm^3

6. Escribe la nomenclatura de los siguientes compuestos, en los recuadros correspondientes: (*Puntaje sugerido = 6 puntos; 2 puntos por cada nomenclatura correcta. Aclaración: se sugiere se den por válidas las respuestas si se usan las nomenclaturas IUPAC, numerales de Stock o tradicional*)

Compuesto	Nomenclatura
Fe_2O_3	<i>Óxido de hierro (III) / Trióxido de dihierro / Óxido férrico</i>
HF	<i>Fluoruro de hidrógeno / Ácido fluorhídrico</i>
$\text{Zr}(\text{OH})_2$	<i>Hidróxido de circonio(II) / Dihidróxido de circonio / Hidróxido hipocirconioso</i>

7. Marca con una "X" la respuesta correcta. La nomenclatura del compuesto $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$ es: (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) tris[tetraoxoclorato (VII)] de cobalto (b) perclorato de cobalto (III)
 (c) perclorato cobáltico (d) Todas son correctas

8. ¿Cuál de las siguientes opciones contiene el mayor número de **átomos de sodio**? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 0,5 moles de NaNO_3 (b) 12,5 g de Na_2CO_3
 (c) 10 mg de NaOH (d) 5×10^{11} moléculas de NaHCO_3

9. Determina la masa atómica media del magnesio sabiendo que en la naturaleza existen tres isótopos cuyos porcentajes y masas son ^{24}Mg : 78,70 % con una masa de 23,98504 uma; ^{25}Mg : 10,13 % con una masa de 24,98584 uma y ^{26}Mg : 11,17 % con una masa de 25,98259 uma. (*Puntaje sugerido = 4 puntos*)

Masa atómica media del Mg = $0,787 \times 23,98504 + 0,1013 \times 24,98584 + 0,1117 \times 25,98259$

Masa atómica media del magnesio = 24,30955

10. ¿Cuál de los siguientes iones tiene 13 protones y 10 electrones? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

- (a) Ne^{3+} (b) Ne^{3-} (c) S^{2-} (d) Al^{3+} (e) ninguno de estos

11. ¿A cuántos moles de compuesto equivalen 36,95 g de Li_2CO_3 ? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 0,55 (b) 1,06 (c) 0,50 (d) $3,01 \times 10^{23}$

12. ¿Cuál es la masa (en gramos) de 1,50 mol de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 465,27 (b) 310,18 (c) 202,57 (d) 322,80

13. En el compuesto $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ¿cuántos átomos de calcio hay por cada 24 átomos de oxígeno? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

- (a) 64 (b) 3 (c) 24 (d) 18 (e) 9

14. Dada una muestra de carbonato de potasio (K_2CO_3) que contiene $4,515 \times 10^{23}$ átomos de carbono, ¿cuántos gramos de potasio contiene la muestra? (*Puntaje sugerido = 5 puntos*)

Por estequiometría, cada 1 átomo de C hay 2 átomos de K, por lo tanto, la muestra contiene $9,03 \times 10^{23}$ átomos de K.

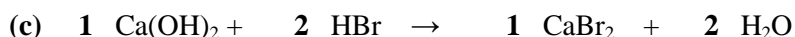
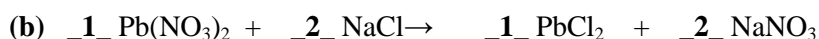
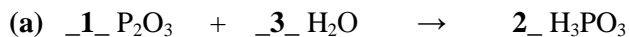
Luego, como $N_A = 6,02 \times 10^{23}$, por lo tanto la muestra contiene $9,03 \times 10^{23} / 6,02 \times 10^{23} = 1,5$ moles de K.

Luego, como $A_r \text{ K} = 39,0983 \text{ g/mol}$, entonces la masa de K en gramos se obtiene a partir de:

$$m_K (\text{gramos}) = \text{moles K} \times A_r \text{ K} = 1,5 \text{ mol} \times 39,0983 \text{ g/mol}$$

$$\text{Gramos de potasio} = \quad \quad \quad \mathbf{58,65}$$

15. Balancea las siguientes ecuaciones químicas: (*Puntaje sugerido = 11 puntos; 1 punto por cada coeficiente estequiométrico correcto*)



16. ¿Cuál de las reacciones del ítem 15 (a, b ó c) corresponde a una reacción de neutralización? (*Puntaje sugerido = 1,5 puntos*)

c

17. ¿Cuál es el porcentaje en peso (%) del oxígeno en el sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)? (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

Primero calculamos la masa de 1 mol (M_r) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

$$M_r = A_r \text{ Cu} + A_r \text{ S} + 9A_r \text{ O} + 10 A_r \text{ H} = 63,546 + 32,065 + 9 \times 15,9994 + 10 \times 1,00795 = 249,685 \text{ g/mol}$$

Luego, la masa de oxígeno en 1 mol de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ será:

$$m \text{ O} = 9 \times A_r \text{ O} = 143,995 \text{ g/mol}$$

Luego, el % p/p del O en el $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

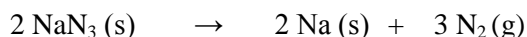
$$\% p / p = \frac{m \text{ O}}{M_r \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \times 100 = \frac{143,995 \text{ g}}{249,685 \text{ g}} \times 100$$

$$\% \text{ en peso de oxígeno en CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \underline{\quad 57,67 \quad}$$

18. La tiza está formada por yeso, que es un sulfato cálcico hidratado. Sabiendo que 16,365 g de este mineral se transforman, por calentamiento, en 12,940 g de sulfato de calcio anhidro, se deduce que la fórmula del sulfato cálcico hidratado es: (*Puntaje sugerido = 5 puntos*)

- (a) $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

19. La azida de sodio, NaN_3 , se utiliza en los "airbag" de los automóviles. El impacto de una colisión desencadena la descomposición del NaN_3 de acuerdo a la siguiente reacción:



El nitrógeno gaseoso producido infla rápidamente la bolsa que sirve de protección al conductor y acompañante. ¿Cuál es el volumen de N_2 generado, a 25 °C y 823 mmHg, por la descomposición de 120,0 g de NaN_3 ? (*Puntaje sugerido = 12 puntos*)

Primero calculamos los moles de N_2 generados, a partir de los 120,0 g de NaN_3 :

$$M_r \text{ NaN}_3 = A_r \text{ Na} + 3 \times A_r \text{ N} = 22,9898 + 3 \times 14,0067 = 65,01 \text{ g/mol}$$

$$n \text{ NaN}_3 = m \text{ NaN}_3 / M_r \text{ NaN}_3 = 120 \text{ g} / 65,01 \text{ g/mol} = 1,846 \text{ moles}$$

Como a partir de 2 moles de NaN_3 se obtienen 3 moles de N_2 , entonces con 1,846 moles de NaN_3 se obtendrán 2,769 moles de N_2 .

Luego, $T = 25^\circ \text{C} = 298,15 \text{ K}$ y $P = 823 \text{ mmHg} = 1,083 \text{ atm}$.

Con todo esto, reemplazando en la ecuación de gases ideales es posible obtener el volumen en L:

$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{2,769 \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm L} \times 298,15 \text{ K}}{1,083 \text{ atm}}$$

$$\text{Volumen de N}_2 \text{ (en Litros)} = \underline{\quad 62,51 \quad}$$

20. La alicina es el compuesto que proporciona el olor característico del ajo. Al realizar un análisis elemental de este compuesto, se encuentra que tiene la siguiente composición centesimal: 44,41 % de C; 6,21 % de H; 39,51 % de S y 9,87 % de O. Si su $M_r = 162 \text{ g/mol}$, calcula la fórmula mínima y molecular de la alicina.
(Puntaje sugerido = 13 puntos; 8 puntos por la fórmula mínima y 5 puntos por la fórmula molecular)

A partir de los % de cada átomo en el compuesto:

C: $0,4441 / 12,0108 = 0,037$; H: $0,0621 / 1,00795 = 0,0616$; S: $0,3951 / 32,065 = 0,01232$;

O: $0,0987 / 15,9994 = 0,00617$.

Entonces:

O / O = 1; H / O = 10; C / O = 6; S / O = 2.

La fórmula mínima es: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$.

Como $M_r = 162 \text{ g/mol}$ y este valor también se obtiene de sumar los A_r de los átomos según la fórmula mínima hallada, entonces coinciden la fórmula mínima y molecular para la alicina.

Fórmula empírica = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$ Fórmula molecular = $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}_2$

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE AGOSTO DE 2017
CERTAMEN INTERCOLEGIAL–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. (30 puntos)

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados solamente por átomos de carbono e hidrógeno. La mayoría de los hidrocarburos naturales se encuentran en depósitos de petróleo crudo y tienen numerosas aplicaciones como combustibles. Un análisis de dos hidrocarburos **A** y **B** mostraron las siguientes composiciones porcentuales en masa para **A**: 84,13% de C y 15,87% de H, y para **B**: 84,42% de C y 15,58% de H:

- (a) ¿Cuál es la fórmula molecular de los hidrocarburos **A** y **B** si sus masas molares son $114,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $142,29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente?

Para determinar la fórmula molecular se debe dividir los porcentajes de cada elemento por la masa atómica relativa de ese elemento. Luego, se divide por el menor valor obtenido para determinar la fórmula mínima. Finalmente, la fórmula molecular se obtiene a partir de la fórmula mínima y el peso molecular.

Para el hidrocarburo **A**:

$$\frac{84,13}{12,01} = 7,00 \quad \frac{15,87}{1,00} = 15,87$$
$$\frac{7,00}{7,00} = 1 \quad \frac{15,87}{7,00} = 2,27 \quad f_{\min} = C_1H_{2,27} \quad PM_{f_{\min}} = 14,28 \quad \frac{PM_{f_{\text{mol}}}}{PM_{f_{\min}}} = 8 \quad f_{\text{mol}} = C_8H_{18}$$

Para el hidrocarburo **B**:

$$\frac{84,42}{12,01} = 7,03 \quad \frac{15,58}{1,00} = 15,58$$
$$\frac{7,03}{7,03} = 1 \quad \frac{15,58}{7,03} = 2,22 \quad f_{\min} = C_1H_{2,22} \quad PM_{f_{\min}} = 14,23 \quad \frac{PM_{f_{\text{mol}}}}{PM_{f_{\min}}} = 10 \quad f_{\text{mol}} = C_{10}H_{22}$$

La fórmula molecular es C_8H_{18} (octano) para **A** y $C_{10}H_{22}$ (decano) para **B**. (12 puntos. 6 puntos por cada fórmula.)

- (b) Indica si las siguientes afirmaciones son **correctas** o **incorrectas** y provee la información adicional que se pide en cada caso:

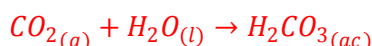
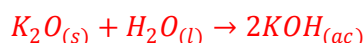
- i. El butano (C_4H_{10} , $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$) tiene mayor punto de ebullición que el hexano (C_6H_{14} , $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$) y menor que el pentano (C_5H_{12} , $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$).
Justifica brevemente tu respuesta. Si la consideraste incorrecta, ordena los tres compuestos según su temperatura de ebullición creciente.

INCORRECTA. Los tres hidrocarburos presentan fuerzas intermoleculares de London (o de dispersión) pero a medida que aumenta el peso molecular, aumenta la intensidad de estas interacciones por lo que el punto de ebullición (P_{eb}) aumenta. En consecuencia, P_{eb} butano ($-1\text{ }^\circ\text{C}$) $< P_{eb}$ pentano ($36,1\text{ }^\circ\text{C}$) $< P_{eb}$ hexano ($68\text{ }^\circ\text{C}$). (6 puntos)

- ii. El CO_2 es un óxido básico mientras que el K_2O es un óxido ácido.

Justifica tu respuesta incluyendo las ecuaciones químicas que representan a las reacciones de cada uno de los dos óxidos con agua.

INCORRECTA. El CO_2 es un óxido ácido mientras que el K_2O es un óxido básico. (6 Puntos. 2 puntos por corregir la naturaleza de los óxidos y 2 puntos por cada ecuación correcta. Para la reacción de $CO_2(g)$ con agua, si el alumno pone $CO_2(aq)$ o bicarbonato/carbonato, considerarla correcta.).



- iii. De los siguientes elementos del segundo período de la tabla periódica: C, B, Li, O, F y Be, el que presenta mayor energía de ionización es el Li por ser el elemento de menor radio atómico.

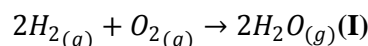
Justifica tu respuesta. Si la consideraste incorrecta, ordena los elementos según su energía de ionización creciente.

INCORRECTA. En un mismo período la carga nuclear efectiva aumenta al moverse de izquierda a derecha, lo cual genera que los electrones del F perciban una carga nuclear mayor que los del Li y, en consecuencia, sean más difíciles de extraer. Es decir, de los elementos mencionados, el litio es el elemento de menor carga nuclear efectiva y, en consecuencia, es el elemento de menor energía de ionización. Por lo tanto, el orden creciente de energía de ionización es $Li < Be < B < C < O < F$. (6 puntos)

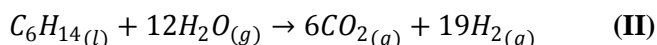
EJERCICIO 2. (35 puntos)

Las celdas de combustible consisten en dispositivos electroquímicos que generan electricidad directamente a partir de reacciones químicas. El funcionamiento es similar al de una batería pero están diseñadas para permitir el abastecimiento continuo de reactivos, lo que permite generar energía de manera ininterrumpida.

Estas celdas resultan muy prometedoras desde el punto de vista ambiental ya que el proceso electroquímico que tiene lugar es de alta eficiencia y se obtienen solamente productos ambientalmente benignos. En particular, en la celda de combustible de hidrógeno, en donde se combinan hidrógeno y oxígeno, solamente se obtiene agua como producto (Ecuación I).



A fin de utilizar una celda de combustible de hidrógeno a nivel industrial, es necesaria la producción continua de hidrógeno para abastecer la misma. Una manera de producir hidrógeno a gran escala es la reacción de combustibles de hidrocarburos (vistos en el Ejercicio 1), como el hexano (C_6H_{14}), con vapor de agua para dar H_2 y CO_2 (Ecuación II).



(a) Sabiendo que la celda trabaja a 1,5 atm de presión y 175 °C, que el flujo de hidrógeno gaseoso necesario para abastecer la celda de combustible es de 650 mL/min, y que el rendimiento de la reacción (II) es de 92% calcula:

i. el volumen de hidrógeno (en L) gaseoso necesario para abastecer la celda durante 24 horas.

$$V_{H_2} = \text{Flujo} \cdot \text{tiempo} = \frac{650 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 60 \text{ min} \cdot \text{hs}^{-1} \cdot 24 \text{ hs}}{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}} = 936 \text{ L} \quad (10 \text{ puntos. Si se balancea incorrectamente la ecuación II en el ítem (a), no se debe volver a penalizar en el ítem (b)})$$

ii. el volumen (en L) de vapor de agua necesario para el abastecimiento de la celda durante el mismo tiempo.

$$V_{H_2O} = \frac{12 \cdot V_{H_2}}{19 \cdot \text{Rend}} = \frac{12 \cdot 936 \text{ L}}{19 \cdot 0,92} = 643 \text{ L} \quad (10 \text{ puntos})$$

iii. el volumen (en cm^3) de hexano ($\delta = 0,65 \text{ g/cm}^3$, pureza 98%) necesario para el abastecimiento de la celda durante el mismo tiempo.

$$V_{hex} = \frac{P \cdot V_{H_2} \cdot M_{r_{hex}}}{\delta_{hex} \cdot R \cdot T \cdot 19 \cdot \text{Rend} \cdot \text{Pur}} = \frac{1,5 \text{ atm} \cdot 936 \text{ L} \cdot 86,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot 0,082 \text{ Latm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 19 \cdot 0,92 \cdot 0,98}$$

$$V_{hex} = 296 \text{ cm}^3 \quad (15 \text{ puntos. Se pueden considerar puntos parciales por errores de cálculo})$$

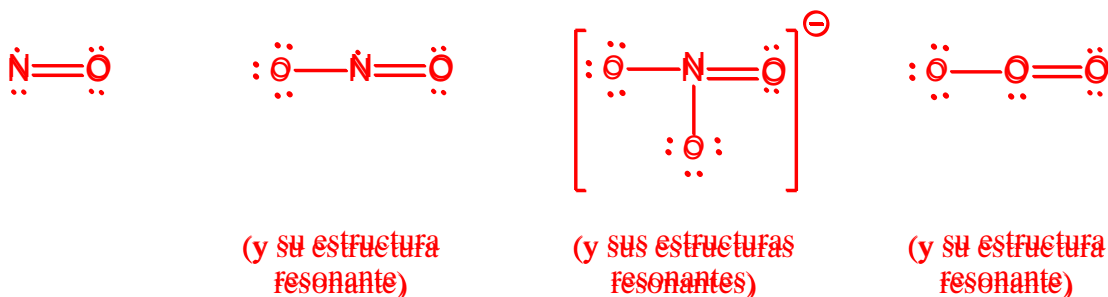
EJERCICIO 3. (30 puntos)

Un estudio realizado en la universidad de Nüremberg, Alemania, determinó que los autos de la empresa Roksgaven emitían hasta 40 veces más cantidad de óxidos de nitrógeno (NO_x) que lo declarado. Los óxidos de nitrógeno como el NO y el NO_2 son sumamente peligrosos para la contaminación del aire, dado que contribuyen al smog, a la lluvia ácida por formación de HNO_3 , y a la formación de ozono (O_3) en la tropósfera.

(a) Indica los estados de oxidación del nitrógeno en NO , NO_2 y HNO_3 .

Los estados de oxidación son +2, +4 y +5 para el NO , NO_2 y HNO_3 , respectivamente. (6 puntos. 2 puntos por cada compuesto).

(b) Dibuja las estructuras de Lewis para NO , NO_2 , NO_3^- y O_3 . En caso de existir, dibuja las estructuras resonantes correspondientes.



(8 puntos. 2 puntos por cada estructura correcta. Si no aclara las estructuras resonantes, restar 1 punto por cada compuesto.)

- (c) ¿Cuál/cuáles de esta/s especie/s es un “radical libre” (presenta un electrón desapareado)?

El NO y el NO₂ son radicales libres ya que el átomo de N presenta un electrón desapareado. (4 puntos. 2 puntos por cada compuesto).

- (d) Predice la geometría molecular de las estructuras anteriores según la TREPEV.

La geometría molecular es lineal, angular, plana trigonal y angular para NO, NO₂, NO₃⁻, O₃, respectivamente. (8 puntos. 2 puntos por cada geometría correcta).

- (e) Estima el valor aproximado del ángulo de enlace O- \hat{O} -O en el ozono.

El ángulo O- \hat{O} -O en el ozono es poco menor a 120° (116,8°) (4 puntos. Si el alumno indica que el ángulo es de 120°, considerarlo correcto.)

Datos útiles: $R = 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa} = 1,01325 \text{ bar}$; $0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$; $1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L}$.

27ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE AGOSTO DE 2017

RESPUESTAS CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 2 y 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 (35 puntos totales)

Determina si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas, justificando clara pero brevemente tu respuesta: (7 puntos parciales cada respuesta correcta)

- (a) El 1-pentanol es un líquido a temperatura ambiente debido únicamente a las interacciones de puente hidrógeno dadas por los grupos $-OH$.

FALSO. Si bien los grupos $-OH$ interactúan mediante puentes de hidrógeno, el largo de la cadena carbonada generará que las interacciones dispersivas (Van der Waals) también sean apreciables. Este tipo de interacciones escalan con la polarizabilidad del sistema y consecuentemente con el tamaño.

- (b) Si un sistema gaseoso obedece la ecuación de estado $p(V - b) = nRT$, (con $b > 0$) su presión será siempre mayor a la presión de un gas ideal en idénticas condiciones de volumen, temperatura y número de moles.

VERDADERO. Se puede ver cualitativamente o cuantitativamente. (cualquier forma de responder debe ser considerada correcta)

Cualitativamente: El parámetro b da cuenta del volumen molecular real de las especies dentro del sistema gaseoso, generando en última instancia que el volumen disponible sea menor al volumen del recipiente y consecuentemente aumentando la presión.

Cuantitativamente: $p(V - b) = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{(V-b)} > \frac{nRT}{V} = p^{ideal}$

- (c) En el $NaCl(s)$ se espera una baja covalencia debido a que el Na^+ es una especie muy polarizante.

FALSO: El catión Na^+ es muy poco polarizante (el poder polarizante escala como q/r) debido a su baja carga y elevado radio, lo cual genera que no tenga predisposición a dar interacciones covalentes fuertes (característica típica de los metales alcalinos). Es cierto que en el $NaCl$ se espera que haya baja covalencia, pero es falso que eso se deba a que el Na^+ es muy polarizante (no lo es).

- (d) La energía de hidratación de iones (cambio energético asociado al proceso “ $ion(g) \rightarrow ion(ac)$ ”) es siempre negativa.

VERDADERO: En el proceso de hidratación, el ion pasa de fase gaseosa donde no hay interacciones de ningún tipo, a fase acuosa donde hay presentes interacciones con el solvente de tipo ión-dipolo (eso como mínimo). Dichas interacciones contribuyen a la estabilización del sistema y consecuentemente disminuyen la energía, generando que el proceso global sea exotérmico.

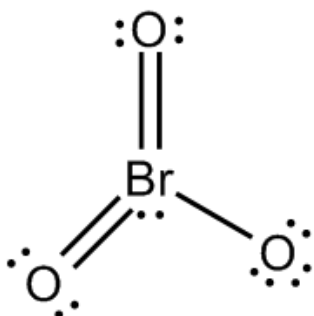
- (e) La energía de ionización aumenta a lo largo del período 2 en la dirección $B \rightarrow F$ debido a que aumenta la carga nuclear efectiva.

VERDADERO: Al moverse a la derecha en el período 2, aumenta la carga nuclear y también el número de electrones en la capa $2s2p$. Como la contribución principal al apantallamiento está dada por los electrones internos y no los de valencia, el efecto global es un aumento de la carga nuclear percibida por los electrones de valencia (“carga nuclear efectiva”) a apantallamiento razonablemente constante. Dicho aumento de la carga nuclear efectiva es finalmente el responsable de que sea más costoso energéticamente extraer un electron a los átomos en la dirección $B \rightarrow F$.

Ejercicio 2(30 Puntos Totales)

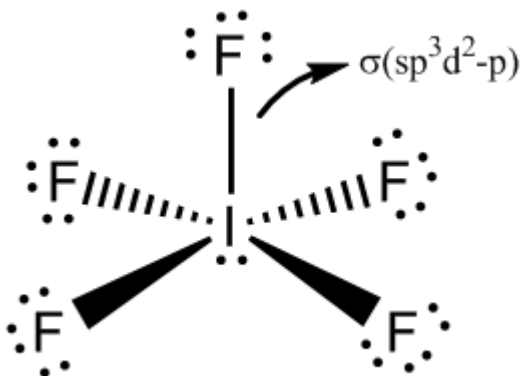
Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría de enlace que se indica en cada caso:

- (a) BrO_3^- empleando estructuras de Lewis. **5 Puntos Parciales**

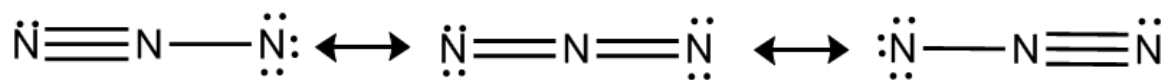


(más resonantes)

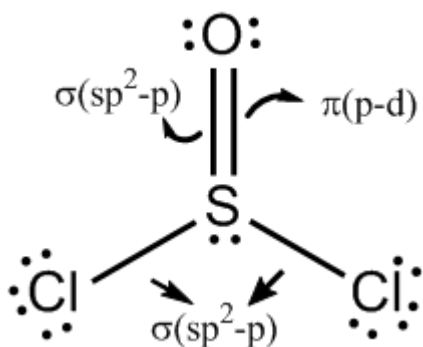
- (b) IF_5 empleando Teoría de Enlace de Valencia. **5 Puntos Parciales**



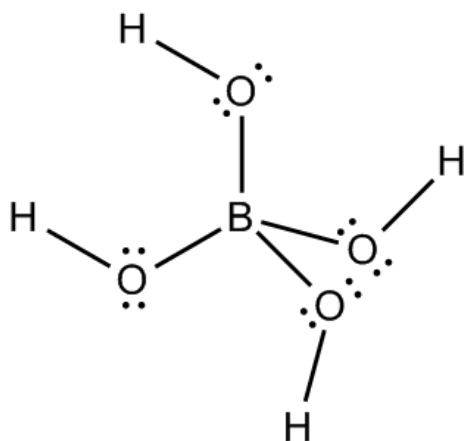
- (c) N_3^- empleando estructuras de Lewis. **7 Puntos Parciales**



(d) SOCl_2 empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. **8 Puntos Parciales**



(e) $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ empleando estructuras de Lewis. **5 Puntos Parciales**



Recordatorio: Describir la estructura electrónica de una molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia implica determinar la cantidad y el tipo de enlaces químicos presentes en el sistema y también describir qué orbitales atómicos forman los mismos.

Ejercicio 3(35 Puntos Parciales)

La boracina es un sólido formado por los elementos Boro, Hidrógeno y Nitrógeno. Dicho compuesto, posee un 40,29% de Boro y un 7,51% de Hidrógeno.

(a) Determina el %N en la boracina y la fórmula mínima del compuesto.

$\%N = 100 - \%H - \%B = 100\% - 7,51\% - 40,29\% = 52,2\%$ **(3 Puntos Parciales el cálculo del porcentaje)**

$\%N/14,010 = 3,726$; $\%H/1,007 = 7,458$; $\%B/10,811 = 3,726$

La fórmula mínima es $\text{B}_1\text{N}_1\text{H}_2$ **(7 Puntos Parciales el cálculo de la fórmula mínima)**

10 Puntos Totales

La boracina se disuelve completamente en ciclohexano. Con el objetivo de determinar la fórmula molecular de la misma, se realizó un experimento de crioscopia en el cual se encontró que una solución formada mezclando 0,3g de boracina en 100 mL de ciclohexano fundía a 5,59°C.

- (b) Determina la fórmula molecular de la boracina. Datos: $T_f^*(\text{ciclohexano}) = 6,59^\circ\text{C}$,
 $K_c(\text{ciclohexano}) = 20,8 \text{ K.kg.mol}^{-1}$, $\delta(\text{ciclohexano}) = 0,779 \text{ g.cm}^{-3}$

Teniendo en cuenta que $T_f^* - T_f = K_c \times m$, entonces $(6,59^\circ\text{C} - 5,59^\circ\text{C}) = 1^\circ\text{C} = (20,8 \text{ K.kg.mol}^{-1}) \times m$

De ese modo, $m = 0,04784 \text{ mol.kg}^{-1}$ (3 Puntos parciales el cálculo de la molalidad)

Por otro lado, se agregan 0,3 g de boracina en 100 mL de ciclohexano. Para trabajar con molalidades necesito la masa de solvente, que se calcula empleando la densidad del mismo:

$(100\text{mL}) \times (0,779 \text{ g.cm}^{-3}) = 77,9 \text{ g} = 0,0779 \text{ kg}$ (1 Punto parcial usar la densidad correctamente)

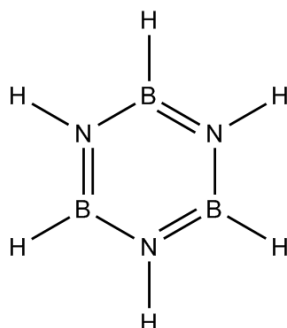
Una solución 0,3 molal de boracina en ciclohexano poseerá $(0,04784 \text{ mol.kg}^{-1}) \times (0,0779 \text{ kg}) = 0,003727$ moles de boracina.

Finalmente, el Mr de la boracina se calcula como $(\text{masa}) / (\text{numero de moles}) = (0,3 \text{ g}) / (0,003727 \text{ moles}) = 80,5 \text{ g.mol}^{-1}$. (3 Puntos parciales calcular el Mr)

La fórmula mínima de la boracina es BNH_2 , cuyo Mr es 26,8 gr.mol^{-1} . La fórmula molecular de la boracina será $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. (3 Puntos parciales calcular la fórmula molecular. Notar que si no pudo calcular la fórmula mínima en el ítem anterior, igualmente puede proponer una estructura que posea H, B y N que cumpla con ese Mr. Haber realizado correctamente el ítem anterior simplifica este ítem pero no es estrictamente necesario)

10 Puntos Totales.

- (c) Propone una estructura de Lewis razonable para la boracina. **Nota:** Recuerda que se entiende por razonable una estructura que posea todos los electrones del sistema y a su vez complete el octeto del boro y el nitrógeno y el dueto del hidrógeno.



(10 Puntos por proponer una estructura razonable. Si los participantes proponen otra estructura que tenga sentido químico, darle todos los puntos)

(d) ¿Qué interacciones esperas que posea un sistema líquido formado únicamente por moléculas de boracina?

La boracina es isoelectrónica con el benceno pero posee los enlaces B-N polarizados. Las interacciones predominantes serán de tipo dispersivas (al igual que el benceno), pero también estarán presentes interacciones de tipo dipolo-dipolo. Si bien pueden haber interacciones de tipo puente hidrógeno (los hidrógenos unidos a nitrógeno), este análisis no resulta trivial y no es necesario que los participantes la contemplen (obviamente, no restar puntos por indicarla!).

(5 Puntos. Si en el ítem anterior determinó una estructura diferente a la publicada en esta resolución, esta respuesta debe ser consistente con lo hallado.)

27ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

15 DE AGOSTO DE 2017

CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3 - RESPUESTAS

La información consignada es a fines de orientación, dado que la distribución de puntajes parciales sugeridas y pertinencia de los procedimientos seguidos por los alumnos queda a criterio de los señores Miembros del Jurado Intercolegial. 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.

EJERCICIO 1. (Puntaje total: 28 Puntos)

(a) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre ellos? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas. (*Puntaje parcial sugerido: 12 puntos; 3 puntos por cada respuesta correcta*).

(i) Los compuestos **A** y **B** son un par de diastéromeros.

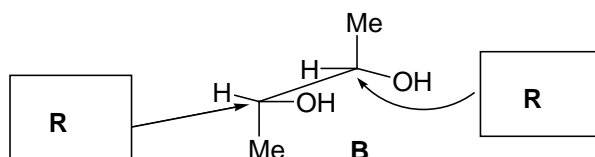
(ii) Los compuestos **B** y **D** son un par de enantiómeros.

(iii) Los compuestos **A** y **D** son la misma molécula.

(iv) El compuesto **A** es un compuesto *meso*.

(v) Los compuestos **B** y **C** son un par de enantiómeros.

(b) Asignar la configuración absoluta de los centros estereogénicos presentes en el compuesto **B** escribiendo tu respuesta en el correspondiente casillero. (*Puntaje parcial sugerido: 4 puntos; 2 puntos por cada respuesta correcta*).



(c) ¿Cuál de los siguientes isómeros presentará mayor energía? (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos*).

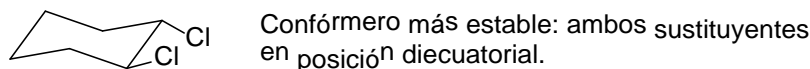
A

B

C

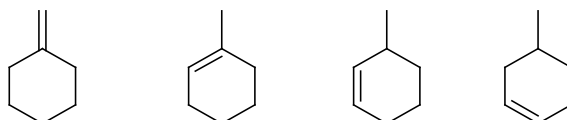
Los tres confórmeros presentan interacciones 1,3 sin embargo el confórmero **B** presentará mayor energía debido a la fuerte interacción 1,3 entre el metilo y el cloro que no se observa en los otros confórmeros.

(d) Dibuja el conformero más estable de la siguiente molécula. (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos*).

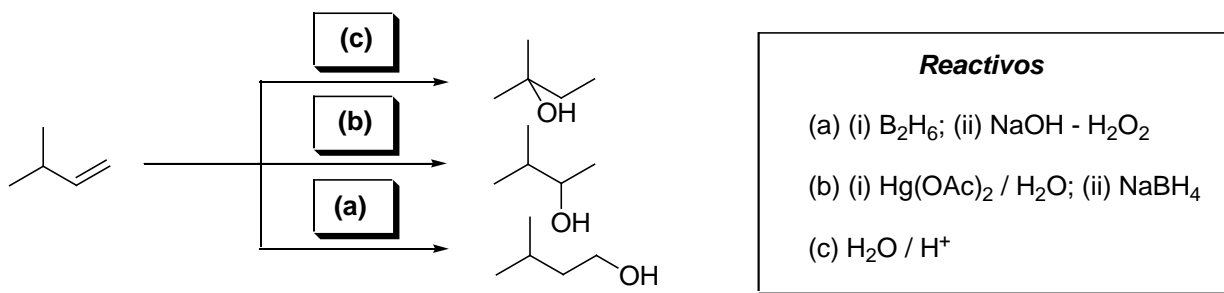


EJERCICIO 2. (Puntaje total: 38 Puntos)

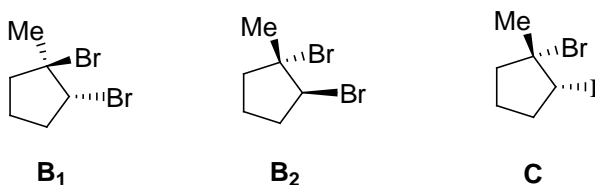
(a) Los alquenos que permiten obtener al metilciclohexano (**B**) a través de una reacción de hidrogenación catalítica son cuatro. (*Puntaje parcial sugerido: 8 puntos; 2 puntos por cada estructura correcta*).



(b) Los reactivos correctos son los indicados en el esquema. (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 2 puntos por cada reactivo correcto*).



(c) (i) Las estructuras de los compuestos **B₁**, **B₂** y **C**, indicando la estereoquímica, son las siguientes. (*Puntaje parcial sugerido: 9 puntos; 3 puntos por cada reactivo correcto*).



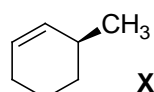
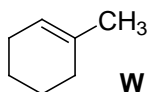
(ii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).



(iii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).



(d) (i) Las estructuras correctas de los compuestos **W** y **X** son: (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 3 puntos por cada compuesto correcto*)



(ii) La respuesta correcta es: (**Puntaje parcial sugerido: 3 puntos**).

- | | | | |
|--|-------------------------------------|---|--------------------------|
| (i) Porque es el alqueno más sustituido | <input type="checkbox"/> | (iii) Porque es el único alqueno | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Porque es el alqueno menos sustituido | <input checked="" type="checkbox"/> | (iv) Porque es el alcano menos sustituido | <input type="checkbox"/> |

EJERCICIO 3. (Puntaje total: 34 Puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos

Primero es necesario conocer la concentración de la solución de HCl de pH = 2. Si pH = 2, entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$. Luego, como se trata de un ácido fuerte, entonces $[HCl]_{\text{analítica}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$ también. Ahora es posible calcular la concentración de HCl luego de la dilución efectuada:

$$[HCl]_{\text{final}} = \frac{[HCl]_{\text{inicial}} \times V_{HCl}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{250 \text{ mL}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Como se trata de un ácido fuerte: $\text{pH} = -\log [H^+] = -\log (2 \times 10^{-3})$.

De esta manera, **pH = 2,70**.

(b) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (1 punto por la concentración de Cl^- , 3 puntos por la concentración de H^+ , 1 punto por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de NH_3 y 1 punto por la concentración de NH_4^+).

Se tiene una solución de NH_4Cl de concentración 0,01 M.

Luego, dado que la única reacción ácido base importante es la siguiente:



Entonces, en el equilibrio: $[\text{NH}_3] = [\text{H}^+]$ y $[\text{NH}_4^+] = 0,01 \text{ M} - [\text{H}^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez del NH_4^+ :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{analítica}} - [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0,01\text{M} - [\text{H}^+]} = 5,62 \times 10^{-10}$$

Se obtiene una cuadrática en $[\text{H}^+]$. Resolviendo dicha cuadrática es posible conocer $[\text{H}^+]$ y, a partir de ahí, obtener las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Entonces, de la cuadrática: **$[\text{H}^+] = 2,37 \times 10^{-6} \text{ M}$** .

Otra forma: dado que el NH_4^+ es un ácido muy débil ($\text{p}K_a = 9,25$) y su concentración es alta (0,01 M) su hidrólisis será despreciable. Entonces, la concentración de H^+ puede determinarse directamente a partir de la siguiente ecuación:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a \text{ NH}_4^+} [NH_4Cl]_{analitica}}$$

Obteniéndose el mismo resultado para $[H^+]$ que al resolver la expresión cuadrática.

Como $[NH_3] = [H^+]$, por lo tanto: $[NH_3] = 2,37 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Luego, $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 2,37 \times 10^{-6}$. Por lo tanto, $[OH^-] = 4,22 \times 10^{-9} \text{ M}$.

Por último, como $[NH_4^+] = 0,01 \text{ M} - [H^+]$, y $[H^+]$ tiene un valor despreciable frente a $0,01 \text{ M}$, entonces: $[NH_4^+] = 0,01 \text{ M}$.

(c) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta. Se sugiere restar 1 punto por cada opción incorrecta marcada como correcta).

i- El NH_4^+ no hidroliza apreciablemente en la solución mezcla.

X

ii- El pH de la solución mezcla es prácticamente idéntico al que se hubiese obtenido si los 50,0 mL de la solución (1) se llevaban a 250,0 mL finales con agua destilada.

X

iii- Tanto la disociación del HCl como la del NH_4^+ aportan apreciablemente al pH medido en la solución mezcla.

iv- El grado de disociación del NH_4^+ en la solución mezcla es idéntico al que se obtendría si los 200,0 mL de la solución (2) se mezclasen con 50,0 mL de agua destilada.

v- La concentración de Cl^- en el equilibrio es $0,01 \text{ M}$.

X

(d) Puntaje parcial del ítem: 8 puntos (2 puntos por la concentración de Ac^- , 2 puntos por la concentración de NH_4^+ , 1 punto por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de NH_3 , 1 punto por la concentración de HAc y 1 punto por la concentración de Cl^-).

Como $pH = 7$, entonces $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 1 \times 10^{-7}$. Por lo tanto, $[OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

Luego, se están mezclando volúmenes iguales de ambas soluciones, entonces se está realizando una dilución 1:2. Además:

$$[HAc]_{total} = 5 \times 10^{-3} \text{ M} = [HAc] + [Ac^-]$$

$$[NH_3]_{total} = 5 \times 10^{-3} \text{ M} = [NH_3] + [NH_4^+]$$

Y, además, $[Cl^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Luego, como $pH = 7$, entonces a ese pH todo el $[HAc]_{total}$ estará como Ac^- y todo el $[NH_3]_{total}$ como $[NH_4^+]$. Entonces: $[Ac^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[NH_4^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Conocidas $[H^+]$, $[Ac^-]$ y $[NH_4^+]$ es posible conocer $[HAc]$ y $[NH_3]$:

$$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = 5,62 \times 10^{-10} \Rightarrow [NH_3] = \frac{5,62 \times 10^{-10} \times 5 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-7}}$$

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = 1,78 \times 10^{-5} \Rightarrow [HAc] = \frac{1 \times 10^{-7} \times 5 \times 10^{-3}}{1,78 \times 10^{-5}}$$

Resolviendo, se obtiene que $[NH_3] = 2,81 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[HAc] = 2,81 \times 10^{-5} \text{ M}$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos (1,5 puntos por cada respuesta correcta).

i- El pH de la solución (3) es mayor al pH de la solución (2).

F

ii- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (3) y (5) se obtiene una solución resultante de pH básico.

V

iii- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (3) y (4) el $\text{pH} = 7$ ya que $\text{p}K_a \text{ HAc} = \text{p}K_b \text{ NH}_3$ y $[\text{HAc}]_{\text{analítica}} = [\text{NH}_3]_{\text{analítica}}$.

V

iv- Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones (1) y (4) se obtiene una solución resultante de pH básico.

F

(f) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (se sugiere asignar 1 punto si el alumno escribió correctamente la concentración total de HAc, 1 punto si escribió correctamente la concentración total de NaOH y 3 puntos si obtuvo el valor de pH correcto).

Primero es necesario conocer las concentraciones totales de HAc y de NaOH que se tienen en solución por efecto de la dilución efectuada:

$$[\text{HAc}]_{\text{total}} = \frac{[\text{HAc}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HAc}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{125 \text{ mL}} = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 75 \text{ mL}}{125 \text{ mL}} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Se puede ver que se agregó NaOH para neutralizar todo el HAc y, además, algo de exceso:

$$[\text{NaOH}]_{\text{exceso}} = [\text{NaOH}]_{\text{total}} - [\text{HAc}]_{\text{total}} = 2 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

Se tiene una solución con NaAc y NaOH. Como el NaOH es una base fuerte, y el Ac^- una base muy débil, el

pH estará dado por el exceso de NaOH. Si $[\text{OH}^-] = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, entonces: **pH = 11,30**