

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018

CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL INICIAL

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

Datos útiles:

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

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

$P V = n R T$; $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,0131 \text{ bar} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$

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

1. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **(Puntaje total: 6 puntos; 1,5 puntos por cada respuesta correcta)**

- (i) Cuando se realiza la oxidación del hierro se forma un óxido (FeO o Fe_2O_3) y se libera energía, por lo tanto se trata de una reacción exotérmica.
- (ii) La temperatura de ebullición del dimetil éter es $-23,7^\circ\text{C}$, entonces el mismo se encontrará en estado gaseoso a $-50,0^\circ\text{C}$.
- (iii) Tanto el oxígeno (O_2) como el dióxido de carbono (CO_2) son ejemplos de elementos químicos.
- (iv) Un par de isótopos tienen igual número atómico pero distinto número de masa.

V
F
F
V

2. Calcula la masa atómica del litio sabiendo que está formado únicamente por una mezcla de ${}^6\text{Li}$ y de ${}^7\text{Li}$. La abundancia del ${}^7\text{Li}$ es del 92,40 %. La masa isotópica del ${}^6\text{Li}$ es 6,0167 uma y la del ${}^7\text{Li}$ vale 7,0179 uma. **(Puntaje: 3 puntos)**

Llamemos " $x {}^6\text{Li}$ " a la abundancia relativa del ${}^6\text{Li}$ y " $x {}^7\text{Li}$ " a la del ${}^7\text{Li}$. Entonces:

$x {}^6\text{Li} = 0,9240$ y $x {}^7\text{Li} = 0,0760$ (ya que son los dos únicos isótopos para el Li). De esta manera:

$$m_{\text{Li}} = m_{{}^6\text{Li}} \times x_{{}^6\text{Li}} + m_{{}^7\text{Li}} \times x_{{}^7\text{Li}}$$

$$m_{\text{Li}} = 6,0167\text{uma} \times 0,9240 + 7,0179\text{uma} \times 0,0760$$

Masa atómica del litio = 6,0928 uma

3. Completa la siguiente tabla: **(Puntaje total: 3,25 puntos; 0,25 puntos por cada correcta)**

Átomo (X)	Número atómico (Z)	Masa atómica (A)	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones	${}^A_Z\text{X}$
S	16	32	16	16	16	${}^{32}_{16}\text{S}$
Cu	29	63	29	29	34	${}^{63}_{29}\text{Cu}$
U	92	238	92	92	146	${}^{238}_{92}\text{U}$

4. ¿Cuál de los siguientes símbolos representa un miembro de la familia de los metales alcalinos? **(Puntaje = 2 puntos)**

- (a) Na (b) Cu (c) Ca (d) Xe

5. ¿Cuál de los siguientes iones es isoelectrónico con el Mg^{2+} (es decir, tiene la misma cantidad de electrones)? (**Puntaje = 2 puntos**)

- (a) Ca^{2+} (b) Mg^{+} (c) F^{-} (d) O^{-}

6. ¿Cuál de los siguientes iones tiene 22 protones y 19 electrones? (**Puntaje = 2 puntos**)

- (a) Mn^{3+} (b) Ti^{3+} (c) S^{3-} (d) Ar^{-} (e) ninguno de estos

7. Se cuenta con una sustancia cuya densidad es 15 g/mL. ¿Cuál es la masa (en kg) presente en 12 L de dicha sustancia? (**Puntaje = 3 puntos**)

La densidad se define como $d = m/V$. Entonces:

$$d = \frac{m}{V} = 15 \frac{g}{mL} = 15 \frac{kg}{L} = \frac{m}{12L}$$

$$m = d \times V = 15 \frac{kg}{L} \times 12L$$

Masa = 180 kg

8. Dados los siguientes compuestos, indica el nombre (según nomenclatura IUPAC) o fórmula química, según corresponda: (**Puntaje total = 3,75 puntos; 0,75 puntos por cada correcta**)

Fórmula	Nomenclatura IUPAC
CuO	Óxido de cobre (II)
H ₂ SO ₃	Ácido sulfuroso
NO ₂	Dióxido de nitrógeno
Zn ₃ P ₂	Fosfuro de zinc
Fe(OH) ₃	Hidróxido de hierro (III)

9. El número de Avogadro de los átomos de kriptón pesa: (**Puntaje = 2 puntos**)

- (a) 83,8 uma (b) 1 g (c) 83,8 g (d) $13,9 \times 10^{-23}$ g

10. La masa total de una docena de átomos de carbono es: (**Puntaje = 3 puntos**)

- (a) 144 g (b) 1,00 g (c) $2,39 \times 10^{-22}$ g (d) $2,00 \times 10^{-23}$ g (e) $1,67 \times 10^{-24}$ g

11. ¿Cuál de las siguientes cantidades tiene la mayor masa? (*Puntaje = 3 puntos*)

- (a) 16,0 g de O₂ (b) 16,0 g de O₃ (c) 6,02 x 10²³ átomos de oxígeno
(d) 32 uma de oxígeno (e) 1,00 mol de O₂

12. Una molécula de agua contiene: (*Puntaje = 2 puntos*)

- (a) 1 mol de átomos de O
(b) 2,016 g de H
(c) 32,0 g de O₂
(d) 1 átomo de O
(e) 0,5 mol de moléculas de O₂
(f) ninguna de las opciones es correcta

13. Calcula la masa (en gramos) de 1 x 10⁻³ mol de (NH₄)₂HPO₄. (*Puntaje = 4 puntos*)

Primero calculamos la masa de 1 mol (M_r) de (NH₄)₂HPO₄:

$$M_r = 2 A_r N + 9 A_r H + A_r P + 4 A_r O = 2 \times 14,0067 + 9 \times 1,00795 + 30,9738 + 4 \times 15,9994 = 132,05635 \text{ g/mol}$$

Luego, la masa de 1 x 10⁻³ mol de (NH₄)₂HPO₄ será igual a 132,05635 g/mol x 1 x 10⁻³ mol

$$\text{Masa} = \underline{\quad 0,13206 \quad} \text{ g}$$

14. ¿Cuál es la masa de Cu₂(OH)₂CO₃ que contiene 100 g de Cu? (*Puntaje = 3 puntos*)

- (a) 358 g (b) 174 g (c) 57,5 g (d) 130,0 g (e) 112 g

15. Se conoce que un átomo de "Z" es 12,0 veces más pesado que un átomo de carbono. Se desea preparar un compuesto que contenga cuatro átomos de carbono por cada átomo de "Z", es decir, ZC₄. ¿Cuántos gramos de "Z" serían necesarios combinar con 1,00 g de carbono? (*Puntaje = 6 puntos*)

Como el elemento "Z" es 12 veces más pesado que el C ($A_r = 12,0108$ g/mol) entonces, el A_r de "Z" será 144,1296 g/mol.

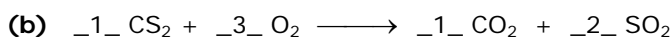
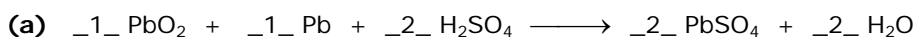
Luego, 1 g de C, corresponde a $n_C = 1 \text{ g} / 12,0108 \text{ g/mol} = 0,0833$ moles.

Como se desea preparar ZC_4 , se necesitan $n_Z = n_C / 4 = 0,020815$ moles de Z.

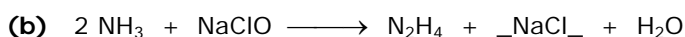
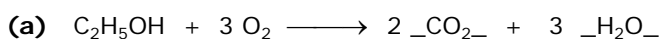
La masa de Z, se calcula entonces como: $m_Z = n_Z \times A_r Z = 0,020815 \text{ mol} \times 144,1296 \text{ g/mol}$

Gramos de "Z" = 3,0000

16. Balancea las siguientes ecuaciones químicas: (*Puntaje = 9 puntos; 1 punto por cada coeficiente estequiométrico correcto*)



17. Completa las siguientes reacciones con los productos faltantes: (*Puntaje = 3 puntos; 1 punto por cada producto correcto*)



18. La vitamina C (ácido ascórbico) ayuda a prevenir el resfriado común. Tiene en su composición 40,92% de carbono, 4,58% de hidrógeno y 54,50% de oxígeno en masa. Determina la fórmula molecular de la vitamina C sabiendo que su masa molar es 176,124 g/mol. (*Puntaje = 10 puntos*)

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

C: $0,4092 / 12,0108 = 0,03407$; H: $0,0458 / 1,00795 = 0,04544$; O: $0,5450 / 15,9994 = 0,03406$.

Entonces:

$C / C = 1$; $H / C = 1,334$; $O / C = 1$.

Multiplicando los valores obtenidos por 3 se obtiene: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

Al sumar los A_r según la fórmula hallada arriba, da una masa de 88 g, que corresponde a aproximadamente la mitad del M_r del ácido ascórbico. Entonces, la fórmula molecular se obtiene multiplicando por 2.

Fórmula molecular de la vitamina C = C₆H₈O₆

19. Una muestra dada de un compuesto contiene 0,667 moles de átomos de nitrógeno, 2,688 g de hidrógeno, $2,01 \times 10^{23}$ átomos de cromo, y el número de átomos de oxígeno corresponde a la mitad del número de átomos de hidrógeno. ¿Cuál es la fórmula mínima (o empírica) del compuesto? (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

Expresemos la cantidad de cada elemento según número de moles:

$$n_N = 0,667 \text{ moles}; n_H = 2,688 \text{ g} / 1,00795 \text{ g/mol} = 2,667 \text{ moles};$$

$$n_{Cr} = 2,01 \times 10^{23} / 6,02 \times 10^{23} = 0,334 \text{ moles}; n_O = \frac{1}{2} n_H = 1,334 \text{ moles}$$

Luego:

$$Cr / Cr = 1; O / Cr = 4; N / Cr = 2; H / Cr = 8$$

Sale entonces que la fórmula mínima es: $(NH_4)_2CrO_4$

$$\text{Fórmula mínima} = \underline{\hspace{1cm}}(NH_4)_2CrO_4\underline{\hspace{1cm}}$$

20. Una muestra de gas a 30,0 °C y 760 mmHg ocupa un volumen de 10,0 L. ¿Cuál es la temperatura final necesaria para reducir el volumen a 9,0 L a presión constante? (*Puntaje = 4 puntos*)

- (a) 36 °C (b) 27 °C (c) 24 °C (d) 0 °C (e) - 30 °C

21. Un líquido desconocido se evapora (es decir, pasa a la fase vapor o gaseosa) a 100 °C, llenando un recipiente de 25,0 mL a una presión de 0,987 atm. Si el gas tiene una masa de 0,0564 g, calcula la masa molar del líquido desconocido. (*Puntaje = 8 puntos*)

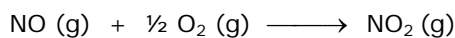
Primero calculemos los moles del vapor:

$$PV = nRT \Rightarrow n = \frac{0,987 \text{ atm} \times 0,025 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{K mol}} \times 373,15 \text{ K}} = 8,06 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Luego, como $m = 0,0564 \text{ g}$, por lo tanto $M_r = m / n = 0,0564 \text{ g} / 8,06 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$$\text{Masa molar del líquido desconocido} = \underline{\hspace{1cm}}69,98\underline{\hspace{1cm}} \text{ g/mol}$$

22. Al mezclar NO (g) con O₂(g) se forma NO₂ (g) según la siguiente reacción:



Determina qué volumen de oxígeno (en litros), medidos a una temperatura de 300 K y a una presión de 760 mmHg reaccionará con 4,00 L de NO medidos a 400 K y 380 mmHg. (*Puntaje = 10 puntos*)

Primero calculemos los moles de NO que reaccionan:

$$PV = nRT \Rightarrow n_{\text{NO}} = \frac{0,5 \text{ atm} \times 4,0 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{K mol}} \times 400 \text{ K}} = 0,061 \text{ mol}$$

Luego, de O₂ reaccionarán $\frac{1}{2} \times n_{\text{NO}} = 0,0305 \text{ mol}$.

Ahora, con el número de moles de O₂, la temperatura y la presión, podemos conocer el volumen de O₂ necesario:

$$PV = nRT \Rightarrow V_{\text{O}_2} = \frac{0,0305 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{K mol}} \times 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 0,75 \text{ L}$$

Volumen de O₂ (en Litros) = 0,75 L

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 1
RESPUESTAS

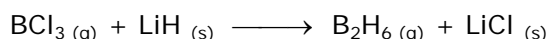
Utilizó la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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

Ejercicio 1 (58 puntos)

Los hidruros de boro, o *boranos*, son una vasta familia de compuestos aniónicos, catiónicos, o neutros, formados únicamente por boro e hidrógeno. El compuesto más sencillo de la familia es el *diborano*, B_2H_6 , que a temperatura ambiente es un gas incoloro, de olor repulsivo y muy tóxico. Sus derivados pueden ser tan complejos como por ejemplo el $B_{12}H_{12}^{2-}$. Todos los boranos se caracterizan por ser muy reactivos frente al aire y al agua, y algunos de ellos son explosivos. Por estos motivos deben manipularse en ausencia de agua y de oxígeno. En este ejercicio exploraremos la química y las propiedades de estos compuestos.

a) Existen distintas rutas sintéticas empleadas para la preparación del diborano. Por ejemplo, uno de los primeros métodos desarrollados para su producción a escala industrial se basa en la siguiente reacción (sin balancear):



Considerando que la producción mundial anual de diborano es de 200 toneladas ($200 \times 10^3 \text{ kg}$) y suponiendo que todo el diborano se obtiene de acuerdo a la reacción anterior, ¿cuántas toneladas de litio se necesitan para satisfacer esta demanda si la reacción tiene un rendimiento del 75%? (Argentina es uno de los principales productores mundiales de este metal; de las 36000 toneladas que se producen anualmente, 5700 provienen de nuestro país, sobre todo de la región del noroeste).

Ya sea por inspección o por método algebraico, se encuentra que la estequiometría es:



Peso molecular (B_2H_6) = $2 \times 10,8 \text{ g/mol} + 6 \times 1,0 \text{ g/mol} = 27,6 \text{ g/mol}$

200 toneladas $B_2H_6 = 200 \times 10^6 \text{ g } B_2H_6 \cong 7,246 \times 10^6 \text{ mol}$ (producción anual)

La relación $LiH:B_2H_6$ es 6:1 \Rightarrow se requieren $(7,246 \times 10^3 \times 6)/0,75 = 57,968 \times 10^6 \text{ mol}$ de litio $\cong (57,968 \times 10^6 \text{ mol} \times 6,9 \text{ g/mol}) = \mathbf{400 \text{ toneladas de litio}}$.

3 puntos por balanceo.

1 punto por calcular moles de B_2H_6 .

2 puntos por considerar relación estequiométrica $LiH:B_2H_6$.

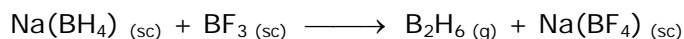
3 puntos por considerar rendimiento.

9 puntos totales

Si calcula en base a una estequiometría incorrecta pero es consistente con ella, considerar correcto salvo los 3 puntos del balanceo.

Si no intenta balancear, el ejercicio se considera incorrecto.

b) En los laboratorios de síntesis orgánica e inorgánica es común producir diborano en pequeña escala empleando la siguiente reacción (sin balancear):



b.i) ¿Creés que esta reacción debe llevarse a cabo en un solvente polar o no polar? Justificá brevemente tu respuesta.

La reacción debe llevarse a cabo en un **solvente polar**, dado que uno de los reactivos (el $Na(BH_4)$) es una sal, que no se disolvería en solventes no polares. **(4 puntos)**

Este ítem es "todo o nada". Si elige correctamente el tipo de solvente pero la justificación es incorrecta, el ítem se considera incorrecto.

b.ii) En una síntesis de laboratorio se agregaron 0,523 g de $\text{Na}(\text{BH}_4)$ de 90% de pureza a 250 mL de una solución 0,2 M de BF_3 en un solvente orgánico adecuado, y se colectó el diborano gaseoso generado en un balón de 500 mL. ¿Qué presión se leerá en el balón, que se encuentra a 25 °C? Considere que el rendimiento de la reacción es del 100% y que el balón se encontraba inicialmente vacío.

Por método algebraico, se encuentra que la estequiometría es:



Peso molecular ($\text{Na}(\text{BH}_4)$) = $(22,9 + 10,8 + 4 \times 1,0 = 37,7)$ g/mol $\rightarrow 0,523 \text{ g} \equiv 0,0125 \text{ mol}$ (considerando el 90% de pureza).

250 mL solución 0,2 M $\equiv 0,05 \text{ mol BF}_3 \rightarrow$ este reactivo está en exceso (contemplando la estequiometría).

0,0125 mol $\text{Na}(\text{BH}_4) \equiv 0,0083 \text{ mol B}_2\text{H}_6$ (por estequiometría) $\equiv 0,4 \text{ atm}$ (por gases ideales).

3 puntos por balanceo.

4 puntos por considerar reactivo limitante.

2 puntos por considerar relación estequiométrica $\text{Na}(\text{BH}_4):\text{B}_2\text{H}_6$.

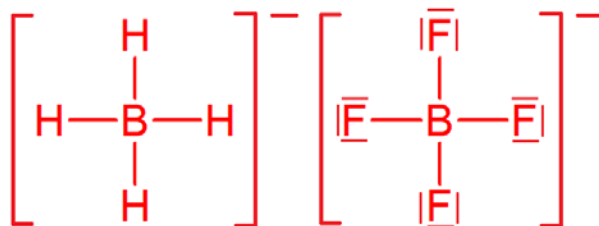
2 puntos por calcular presión por gases ideales.

11 puntos totales

Si calcula en base a una estequiometría incorrecta pero es consistente con ella, considerar correcto salvo los 3 puntos del balanceo.

Si no intenta balancear, el ejercicio se considera incorrecto.

b.iii) Represente las estructuras de Lewis de los aniones BH_4^- y BF_4^- presentes en las sales $\text{Na}(\text{BH}_4)$ y $\text{Na}(\text{BF}_4)$ respectivamente. ¿Cuáles son sus geometrías moleculares?



3,5 puntos por cada estructura de Lewis correcta. Si la cantidad de electrones totales de la estructura propuesta es incorrecta, la estructura se considera incorrecta y se asignará 0 puntos. Si algún átomo (salvo el H) no cumple la regla del octeto, se asignará 0 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Se penalizará con 2 puntos sobre el total del ejercicio si se distinguen electrones. En concordancia con esta idea, todos los enlaces de un par de electrones son indistinguibles entre sí. Se penalizará con 2 puntos sobre el total del ejercicio si se postula alguna una unión dativa.

1,5 puntos por cada geometría correcta.

10 puntos totales

c) Teniendo en cuenta que en una primera aproximación los enlaces B – H pueden considerarse como no polares, explique la siguiente tendencia experimental observada para la temperatura de ebullición normal de algunos boranos:

Compuesto	T_{eb}
B_2H_6	-92,6 °C
B_5H_9	60 °C
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	213 °C

Como el enlace B – H es no polar y estos compuestos sólo contienen B – H, se deduce que todos los compuestos pueden considerarse como aproximadamente no polares. Las interacciones entre las

moléculas serán entonces únicamente de tipo dipolo inducido – dipolo inducido. La intensidad de estas interacciones depende directamente de la polarizabilidad de las moléculas, o bien de la cantidad de electrones. Cuanto mayor sea la cantidad de electrones de la molécula, más intensas serán las interacciones, y por lo tanto será necesario aumentar más la temperatura para vencerlas y alcanzar la temperatura de ebullición. **(6 puntos)**

Dependiendo del grado de claridad en la explicación, puede asignarse puntajes intermedios. Si basa la justificación en alguna propiedad que no sean las interacciones de dispersión, el ejercicio se considera incorrecto. Se considerarán igualmente correctos los términos "fuerzas/interacciones de: dispersión, Van der Waals, London", o bien "dipolo inducido (o transitorio) – dipolo inducido (o transitorio)".

d) La reacción del anión octahidrotriborato ($B_3H_8^-$) con ácido fosfórico da como producto un borano neutro cuyo análisis elemental arrojó 81,2 % de boro y 18,8 % de hidrógeno (porcentajes en masa). ¿Cuál es la fórmula mínima de este compuesto?

$$\% (B)/PM(B) = 81,2/10,8 = 7,519$$

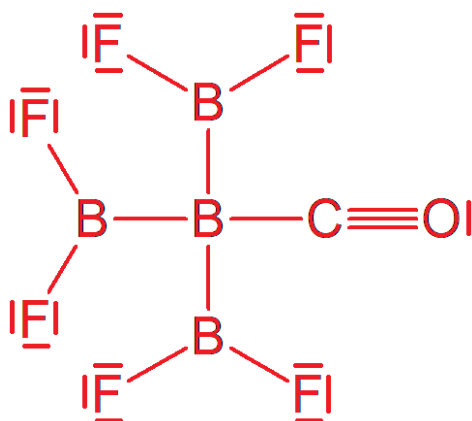
$$\% (H)/PM(H) = 18,8/1,0 = 18,8$$

Dividiendo ambos números por el menor de ellos, se tiene $BH_{2,5}$, es decir que la fórmula mínima del compuesto es **B_2H_5** . **(4 puntos)**

Este ítem es "todo o nada".

e) En un laboratorio de investigación se sintetizó un compuesto nuevo de fórmula B_4COF_6 . En la siguiente figura se indica la conectividad de esta molécula; cada línea representa un enlace simple de un par de electrones.

e.i) Completá la estructura, agregando la cantidad de pares libres y de enlaces múltiples que consideres necesarios.



(5 puntos)

Se considerarán igualmente válidas estructuras en las que cada uno de los tres átomos de boro está unido por un enlace doble a un átomo de flúor, alcanzando así el octeto. Para estructuras en las que algún/os átomo/s de boro tiene/n enlace doble con un flúor y otro/s no, se asignará la mitad del puntaje. Para cualquier estructura en la cual la cantidad de electrones totales de la molécula sea incorrecta, se asignará 0 puntos. Para cualquier estructura en la cual algún átomo exceda los ocho electrones, se asignará 0 puntos.

e.ii) De las siguientes opciones referidas a las propiedades atómicas de los elementos que conforman el compuesto B_4COF_6 , marcá con una cruz la que consideres correcta (sólo una es correcta en cada caso):

La electronegatividad varía de acuerdo a la siguiente tendencia: $B < C < O < F$.	<input checked="" type="checkbox"/>
La electronegatividad varía de acuerdo a la siguiente tendencia: $B > C > O > F$.	<input type="checkbox"/>
La electronegatividad no presenta grandes variaciones en esta serie, dado que se trata de elementos del segundo período muy próximos entre sí en la tabla periódica.	<input type="checkbox"/>
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	<input type="checkbox"/>
El orden de los radios atómicos es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período	<input type="checkbox"/>

aumenta la cantidad de electrones, y por lo tanto aumenta el tamaño de la nube electrónica.	
El orden de los radios atómicos es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período la configuración electrónica externa se asemeja cada vez más a la del gas noble.	
El orden de los radios atómicos es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la electronegatividad, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo, disminuyendo su tamaño.	
El orden de los radios atómicos es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear que perciben los electrones, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo, disminuyendo su tamaño.	X
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

El orden de las energías de ionización es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la cantidad de electrones, por lo que aumentan las interacciones de repulsión entre ellos, facilitando la extracción de un electrón.	
El orden de las energías de ionización es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período disminuye la electronegatividad, por lo que los electrones son atraídos cada vez con menos fuerza por el núcleo y resulta más fácil su extracción.	
El orden de las energías de ionización es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear que perciben los electrones, por lo que son atraídos con más fuerza por el núcleo y resulta más difícil su extracción.	X
El orden de las energías de ionización es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período aumenta la electronegatividad, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo y resulta más difícil la extracción de un electrón.	
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

(3 puntos cada respuesta correcta; 9 puntos totales.)

Ejercicio 2 (42 puntos)

La concentración mínima de O_2 en agua necesaria para soportar la vida de organismos acuáticos complejos como los peces es de 4 mg L^{-1} ($4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$).

a) ¿Cuál es la mínima presión atmosférica a la que debe estar sometido un lago para garantizar la supervivencia de los peces cerca de su superficie? Considerá que el aire contiene un 21 % de O_2 en moles y que la temperatura del aire es 20°C . Para un gas X, su solubilidad S_x y su presión P_x están relacionadas según:

$$S_x = k P_x$$

donde k vale $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ para el O_2 en agua a 20°C .

$$[O_2] = 4 \text{ mg L}^{-1} \cong 1,25 \times 10^{-4} \text{ M (PM } O_2 = 32,0 \text{ g/mol)}$$

$$\text{Como } S(O_2) = k P(O_2), \text{ tomando } S(O_2) = 1,25 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow P(O_2) = 0,096 \text{ atm}$$

$$P(O_2) = x(O_2) \times P_T \Rightarrow P_T = \mathbf{0,457 \text{ atm}}$$

1 punto por calcular concentración molar de O_2 .

3 puntos por usar fórmula de solubilidad correctamente para calcular presión parcial de O_2 necesaria.

2 puntos por calcular fracción molar de O_2 en el aire.

2 puntos por usar definición de presión parcial para calcular presión total.

Si hay error en alguno de los cálculos pero el desarrollo posterior es correcto, sólo se penaliza por el error cometido.

8 puntos totales

b) El aire contiene también un 0,032% en volumen de CO_2 . La constante k para este gas en agua vale $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 20°C . ¿Cuál es la concentración de CO_2 en el lago en un día de presión atmosférica normal?

$$P(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \times P_T = 0,032/100 \times 1 \text{ atm} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$S(\text{CO}_2) = k P(\text{CO}_2) = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 3,2 \times 10^{-4} \text{ atm} = 1,47 \times 10^{-5} \text{ M}$$

3 puntos por calcular fracción molar de CO_2 en el aire.

2 puntos por calcular presión parcial de CO_2 .

3 puntos por usar fórmula de solubilidad correctamente para calcular la solubilidad del CO_2 .

Si hay error en alguno de los cálculos pero el desarrollo posterior es correcto, sólo se penaliza por el error cometido.

8 puntos totales

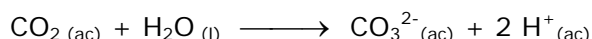
c) De las siguientes afirmaciones, marca con una cruz la/s que consideres correcta/s. Si no pudiste resolver el ítem b), considerá $[\text{CO}_2] = 10^{-5} \text{ M}$:

La solubilidad del CO_2 atmosférico en el agua del lago es mayor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más intensas con la molécula de agua.	
La solubilidad del CO_2 atmosférico en el agua del lago es menor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más débiles con la molécula de agua.	
La constante k del CO_2 en agua es mayor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más intensas con la molécula de agua.	X
La constante k del CO_2 en agua es menor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más débiles con la molécula de agua.	
La constante k depende solamente de la identidad del gas.	
La constante k depende de las identidades del gas y del solvente.	X

3 puntos cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a cero.

6 puntos totales

d) Bajo ciertas condiciones, el CO_2 disuelto en agua reacciona para formar carbonato según:



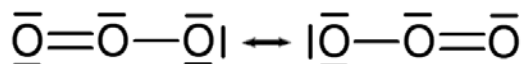
La presencia de carbonato en los sistemas de aguas naturales es muy importante, debido a que muchos organismos marinos son capaces de tomar carbonato y otros iones del agua y convertirlos en carbonato de calcio, material con el cual construyen sus valvas o esqueletos. El carbonato de calcio se encuentra también en la naturaleza formando parte del mineral *pedra caliza*, que en ocasiones contiene pequeñas cantidades de óxido férrico.

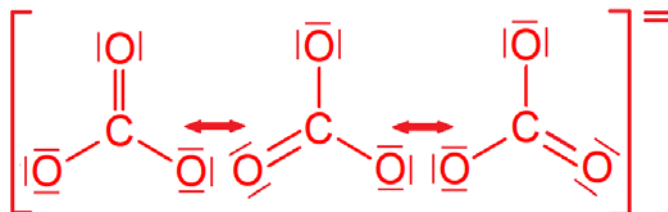
d.i) ¿Cuáles son las fórmulas químicas del carbonato de calcio y del óxido férrico?

CaCO_3 y Fe_2O_3 , respectivamente

(2 puntos cada estructura; 4 puntos totales)

d.ii) Representá la estructura de Lewis del anión CO_3^{2-} . ¿Cuál es su geometría molecular? Recordá que para una molécula que admite más de una forma compatible con la regla del octeto de acomodar sus electrones, la estructura completa debe incluir todas estas *estructuras de resonancia*. Por ejemplo, para la molécula de ozono (O_3) la estructura completa es:





Si la cantidad de electrones totales de la estructura propuesta es incorrecta, la estructura se considera incorrecta y se asignará 0 puntos. Si algún átomo no cumple la regla del octeto, se asignará 0 puntos (salvo la situación descrita en *).

Si sólo muestra una estructura de resonancia, se asignará un cuarto del puntaje. Si sólo muestra dos estructuras de resonancia, se asignará la mitad del puntaje.

* Si, sin exceder el octeto de ningún átomo, se muestran tres estructuras de resonancia compatibles y consistentes entre sí, aún con una cantidad de electrones incorrecta (pero la misma para las tres estructuras), se asignarán 3 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Se penalizará con 2 puntos si se distinguen los electrones. En concordancia con esta idea, todos los enlaces de un par de electrones son indistinguibles entre sí. Se penalizará con 2 puntos si se postula alguna unión dativa.

8 puntos por la estructura de Lewis.

3 puntos por geometría. Si la geometría se asigna en base a una estructura de Lewis incorrecta pero la asignación es consistente, se considerará correcta.

11 puntos totales

d.iii) Indicá con una cruz qué tipo de interacciones esperarás que existan entre el anión carbonato y la molécula de agua:

Interacciones ion – dipolo permanente.	X
Interacciones ion – dipolo inducido.	X
Interacciones dipolo permanente – dipolo permanente.	
Interacciones dipolo permanente – dipolo inducido.	X
Interacciones dipolo inducido – dipolo inducido.	X
Interacciones de puente hidrógeno.	X

1 punto cada respuesta correcta. La respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a cero.

5 puntos totales

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVELES 2 y 2-BIS
RESPUESTAS

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)

Justifica los siguientes hechos experimentales de manera clara y breve:

- (a) Si bien entre moléculas de etanol se forman enlaces de H y entre moléculas de octano no, el punto de ebullición del octano (125 °C) es mayor al del etanol (78 °C).

(7 Puntos) Si bien el etanol posee interacciones de puente hidrógeno, el octano posee una larga cadena carbonada con lo que las interacciones de VdW resultan muy fuertes ya que son proporcionales con la cantidad de electrones del sistema (con la polarizabilidad), lo cual explica su elevado punto de ebullición.

- (b) Si un sistema gaseoso obedece la ecuación de estado $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\bar{V} = RT$, (con $a > 0$) su presión será siempre menor a la presión de un gas ideal en idénticas condiciones de volumen, temperatura y número de moles.

(7 Puntos) El término "a" da cuenta de las interacciones atractivas presentes en el gas, que disminuyen la presión del sistema real respecto a la presión del sistema ideal. Numéricamente, $p = \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{a}{\bar{V}^2} \leq \frac{RT}{\bar{V}} = p^{ideal}$

- (c) Dentro del sólido de dióxido de titanio (TiO₂(s)) se esperan interacciones covalentes fuertes entre los átomos de titanio y oxígeno.

(7 Puntos) Esto se debe a que la presencia de interacciones covalentes entre iones se manifiesta en la medida que los cationes sean polarizantes y los aniones polarizables. En este caso, el Ti⁴⁺ presente en la estructura del TiO₂ resulta un catión extremadamente polarizante (elevado cociente carga/radio), por lo cual se espera una contribución covalente a la estructura del sólido elevada.

- (d) El radio de los calcógenos (X²⁻, X = S, Se, Te) aumenta al bajar en el grupo.

(7 Puntos) Esto se debe a que aumenta el número cuántico principal de los orbitales frontera de los diferentes calcógenos, lo cual genera que los orbitales sean cada vez más externos y consecuentemente el radio crezca. Nota: No tiene nada que ver con la carga nuclear efectiva.

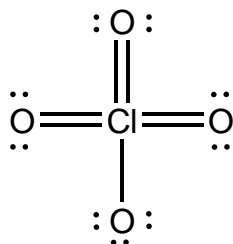
- (e) Al ionizar un átomo (A(g) → A⁺(g) + e⁻) su radio disminuye.

(7 Puntos) Esto se debe a que al quitar un electrón de un átomo, aumenta la carga nuclear efectiva que perciben los electrones restantes y a su vez disminuyen las repulsiones interelectrónicas. Ambos factores generan que en promedio los electrones se acerquen al núcleo y el radio del sistema disminuya.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

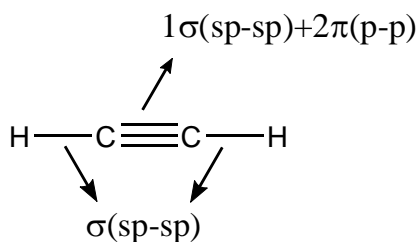
Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría de enlace que se indica en cada caso:

- (a) ClO₄⁻ empleando estructuras de Lewis. **(7 Puntos. 2 puntos si no coloca resonantes)**

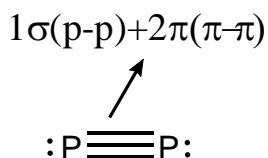


y resonantes.

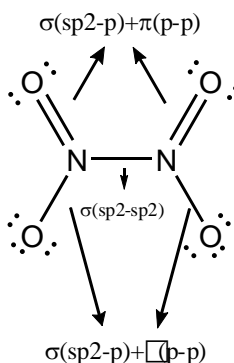
- (b) Etino empleando Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos)



- (c) P₂ empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos)

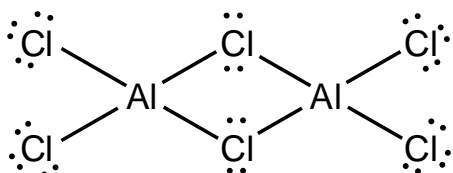


- (d) N₂O₄ empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos. 2 Puntos si no coloca resonantes)



y resonantes. El enlace p marcado en los enlaces inferiores dan cuenta de que los 4 enlaces N-O son idénticos. Si el estudiante coloca solo los enlaces sigma en ese caso, otorgarle todos los puntos, pero solo en el caso de que además escriba todas las estructuras resonantes.

- (e) Al₂Cl₆ empleando estructuras de Lewis. En este sistema, ambos aluminios presentan una geometría local tetraédrica y hay dos tipos diferentes de átomos de Cl. (7 Puntos)



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 (30 Puntos)

El Ba(NO₃)₂ se disocia en agua dando iones Ba²⁺ y (NO₃)⁻. Para una solución 0,55 molal de Ba(NO₃)₂, calcula.

- (a) El ascenso ebulloscópico de la solución, suponiendo que en la solución la sal se encuentra completamente disociada. (5 Puntos)

Si bien la solución es 0,55m, al disociarse completamente la concentración total de especies disueltas se triplica (cada Ba(NO₃)₂ genera un Ba²⁺ y dos NO₃⁻). De ese modo, la concentración efectiva es 1,65 molal. El ascenso ebulloscópico resultará entonces de

$$\theta = K_e \cdot c = 1,65 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 0,51 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} = 0,84 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- (b) El ascenso ebulloscópico de la solución, suponiendo que en la solución un 20% de los átomos de Bario se encuentran formando la especie "[Ba(NO₃)]⁺(ac)" y el resto como Ba²⁺(ac). (10 Puntos:

5 puntos calcular la concentración de todas las especies en solución y la concentración total, y 5 puntos calcular el ascenso ebulloscópico)

Si un 20% de la sal está en solución formando las especies $[\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$ entonces las concentraciones de todas las especies quedan:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,55\text{m} \times 80/100 = 0,44 \text{ m}$$

$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times 20/100 = 0,11 \text{ m}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times (0,55\text{m} \times 80/100) + 1 \times (0,55\text{m} \times 20/100) = 0,99 \text{ m}$$

Finalmente, la concentración total de especies es $0,44\text{m} + 0,11\text{m} + 0,99\text{m} = 1,54\text{m}$

$$\text{El ascenso ebulloscópico entonces es } \theta = K_e \cdot c = 1,54 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 0,51 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} = 0,785 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- (c) La concentración de iones $[\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$ (ac) en una solución que ebulle a los $100,8^\circ\text{C}$. (15 Puntos: 5 puntos calcular la concentración total de especies, 5 vincular esa concentración con la concentración de todas las especies en solución, y 5 puntos calcular correctamente el grado de formación de pares iónicos. En cualquiera de los ítems de este ejercicio, si el estudiante resuelve a través de otro camino que le permita arribar al resultado correcto, otorgarle todo el puntaje)**

Si la solución ebulle a los $100,8^\circ\text{C}$, entonces el ascenso ebulloscópico es de $0,8^\circ\text{C}$ y consecuentemente la concentración de todas las especies disueltas es $\frac{\theta}{K_e} = 1,568\text{m}$.

Analizando la concentración de cada especie al igual que en el ítem anterior se llega a las siguientes ecuaciones (α representa el porcentaje de formación de pares iónicos)

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,55\text{m} \times (100 - \alpha)/100$$

$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times \alpha/100$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times (0,55\text{m} \times (100 - \alpha)/100) + 1 \times (0,55\text{m} \times \alpha/100)$$

Y la concentración total queda:

$$CT = 0,55 - 0,0055\alpha + 0,0055\alpha + 2 \times 0,55 - 2 \times 0,0055\alpha + 0,055\alpha = 1,65\text{m} - 0,0055\alpha = 1,568\text{m}$$

De ese modo, $\alpha = 14,91\%$ y la concentración de pares iónicos es $[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times 14,91/100 = 0,082\text{m}$

Datos: $K_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; $T_e^*(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

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 produzcan arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

EJERCICIO 1. (Puntaje total: 36 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Ítem: 8 Puntos)

La relación de estereoisomería es la siguiente: el compuesto **A** es idéntico al compuesto **C**; el compuesto **B** es diastereómero de **A** y **C**; el compuesto **E** es enantiómero de **B** y además, es diastereómero de **A** y **C**. El compuesto **D** es un isómero estructural de **A**, **B**, **C** y **E**. (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

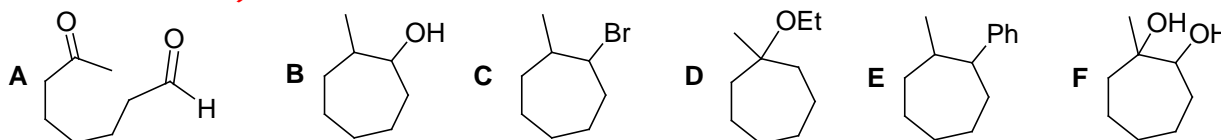
(b) (Puntaje Parcial del Ítem: 6 Puntos)

La respuesta correcta se indica a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

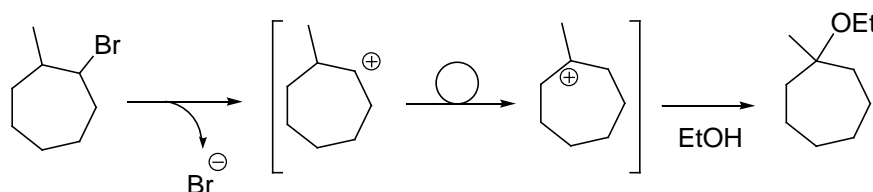


(c) (Puntaje Parcial del Ítem: 18 Puntos)

(i) Las estructuras correctas se indican a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada estructura correcta)

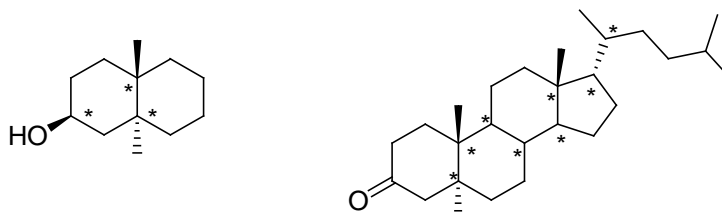


(ii) El mecanismo de reacción involucrado es el que se indica en el recuadro. (Puntaje Parcial: 6 Puntos)



(d) (Puntaje Parcial del Ítem: 4 Puntos)

La respuesta correcta se indica a continuación (Puntaje Parcial: 2 Puntos por cada respuesta correcta)

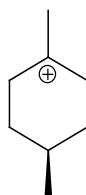


EJERCICIO 2. (a) (Puntaje total: 24 Puntos)

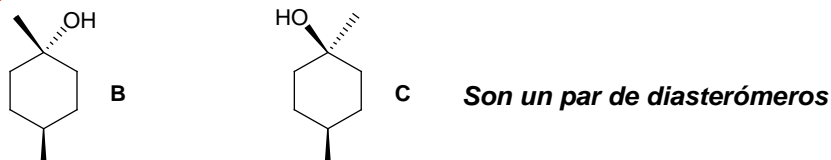
(a) (Puntaje total: 16 Puntos)

(i) La reacción involucra un mecanismo de *adición electrofílica*. (3 puntos)

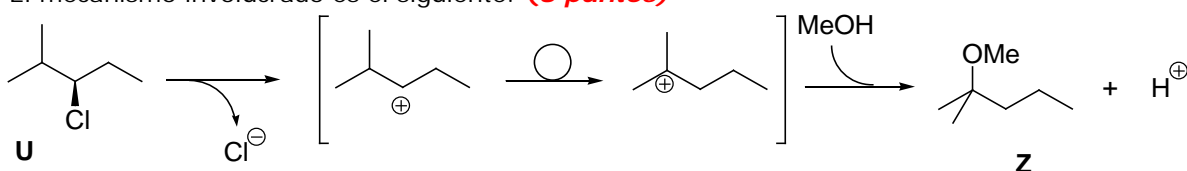
(ii) El intermediario **W** es: (5 puntos)



(iii) Las estructuras son las siguientes: (5 puntos a cada estructura y 3 puntos a la relación de estereoisomería)



(b) El mecanismo involucrado es el siguiente: (8 puntos)



EJERCICIO 3. (Puntaje total: 40 Puntos)

(a) (Puntaje parcial del ítem: 7 puntos totales (4 puntos por el pH, 2 puntos por $[Sal^-]/[HSal]$ y 1 punto por α)

Primero es necesario conocer la concentración molar de la solución de ácido salicílico de concentración 2,48 g/L:

$$[HSal]_{total} = \frac{2,48 \text{ g}}{M_{r,HSal} \times L} = \frac{2,48 \text{ g}}{138,12 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot L} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Luego, como se trata de una solución donde se encuentra presente un único ácido débil, entonces en el equilibrio se cumplirá que: $[H^+] = [Sal^-]$ y $[HSal] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [Sal^-] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [H^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez, K_a , del ácido salicílico, nos queda $[H^+]$ como única incógnita:

$$K_a = \frac{[H^+][Sal^-]}{[HSal]} = \frac{[H^+]^2}{1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [H^+]} = 1,07 \times 10^{-3}$$

Despejando se obtiene una expresión cuadrática, de cuya resolución sale que $[H^+] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M}$. Entonces, **pH = 2,41**.

Luego, para conocer la relación $[Sal^-]/[HSal]$ en el equilibrio es necesario primero conocer ambas concentraciones. $[Sal^-] = [H^+] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[HSal] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - [Sal^-] = 1,8 \times 10^{-2} \text{ M} - 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} = 1,41 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Entonces, $[Sal^-]/[HSal] = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} / 1,41 \times 10^{-2} \text{ M}$; **$[Sal^-]/[HSal] = 0,276$** .

Para calcular $\alpha = [Sal^-] / [HSal]_{total} = 3,89 \times 10^{-3} \text{ M} / 1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$; **$\alpha = 0,216$** .

(b) (Puntaje parcial del ítem: 5 puntos)

Ahora la concentración de $[HSal]_{total} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ M}$. Al igual que en (a), a partir de la expresión de la constante de equilibrio es posible despejar y conocer la concentración de H^+ :

$$K_a = \frac{[H^+][Sal^-]}{[HSal]} = \frac{[H^+]^2}{1,8 \times 10^{-5} M - [H^+]} = 1,07 \times 10^{-3}$$

Se obtiene que $[H^+] = 1,77 \times 10^{-5} M$ y, por lo tanto, $[Sal^-] = 1,77 \times 10^{-5} M$.
Para calcular $\alpha = [Sal^-] / [HSal]_{total} = 1,77 \times 10^{-5} M / 1,8 \times 10^{-5} M$; $\alpha = 0,983$.

(c) (Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales (2 puntos por cada respuesta correcta; restar 1 punto si marcan con una "X" alguna de las opciones incorrectas))

i- El grado de disociación de un ácido aumenta con la dilución de la solución.

X

ii- El ácido salicílico en una dilución 1:10000 de la solución 2,48 g/L se comporta prácticamente como un ácido fuerte.

X

iii- Si 1 L de solución de ácido salicílico de concentración 2,48 g/L se le agregan 0,1 moles de NH_4Cl sólido (sin cambio de volumen), el pH de la solución resultante estará dado tanto por la disociación del ácido salicílico como por la del NH_4^+ . ($pK_a NH_4^+ = 9,25$).

iv- Si se diluye lo suficiente la solución de ácido salicílico 2,48 g/L, la concentración de HSaI en el equilibrio será igual a cero.

v- El grado de disociación del ácido salicílico en una solución de concentración 2,48 g/L es mayor al observado en una solución donde, además de ácido salicílico de dicha concentración, se encuentra presente el HCl en concentración $1 \times 10^{-3} M$.

X

(d) (Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (5 puntos por el cálculo correcto del número de moles de HSaI; 1 punto por la masa de HSaI y 1 punto por el % p/p))

Los datos importantes del ítem son:

$$m_{muestra} = 0,0856 \text{ g}$$

$$[NaOH] = 0,050 \text{ M}; f_{NaOH} = 0,9834$$

En el punto final de la titulación se cumple que: $n_{HSaI} = n_{NaOH}$

Entonces:

$$n_{HSaI} = n_{NaOH} = \frac{[NaOH] \times f_{NaOH} \times V_{NaOH}}{1000 \frac{mL}{L}} = \frac{0,050 \text{ mol} \times 0,9834 \times 11,4 \text{ mL}}{L \times 1000 \frac{mL}{L}} = 5,605 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Luego, la masa de HSaI en la muestra analizada se calcula como:

$$m_{HSaI} = n_{HSaI} \times M_{r HSaI} = 5,605 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 138,12 \text{ g/mol} = 0,0774 \text{ g}$$

Por último, el % p/p de ácido salicílico en la muestra será:

$$\% p/p = \frac{m_{HSaI} \times 100}{m_{muestra}} = \frac{0,0774 \text{ g} \times 100}{0,0856 \text{ g}}$$

Es decir, **%p/p = 90,42 %**.

(e) (Puntaje parcial del ítem: 5 puntos)

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

$$[HSaI]_{total} = \frac{[HSaI]_{inicial} \times V_{HSaI}}{V_{final}} = \frac{1,50 \times 10^{-3} M \times 50 \text{ mL}}{60 \text{ mL}} = 1,25 \times 10^{-3} M$$

$$[NaOH]_{total} = \frac{[NaOH]_{inicial} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{7,5 \times 10^{-3} M \times 10 \text{ mL}}{60 \text{ mL}} = 1,25 \times 10^{-3} M$$

Cuando se agrega NaOH a una solución que contiene HSal ocurre la siguiente reacción:



La cantidad de NaOH agregada es justo la necesaria para neutralizar todo el HSal presente. Es decir, el cálculo del pH corresponde al de una solución de NaSal de concentración $1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Como el salicilato es una base muy débil ($K_b = K_w/K_a = 9,33 \times 10^{-12}$), y su concentración es mucho más alta que el valor de la K_b , se puede suponer que su hidrólisis es despreciable. De esta manera, se cumple que:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{NaSal}]} = \sqrt{9,33 \times 10^{-12} \times 1,25 \times 10^{-3}} = 1,08 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Entonces, $[\text{H}^+] = 9,26 \times 10^{-8} \text{ M}$ y **pH = 7,03**.

(f) (Puntaje parcial del ítem: 6 puntos)

Al igual que en el ítem anterior, primero es necesario conocer las concentraciones totales de HSal y de NaOH totales que se tienen en solución por efecto de la dilución efectuada:

$$[\text{HSal}]_{\text{total}} = \frac{[\text{HSal}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HSal}}}{V_{\text{final}}} = \frac{1,50 \times 10^{-3} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{65 \text{ mL}} = 1,154 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{final}}} = \frac{7,5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 15 \text{ mL}}{65 \text{ mL}} = 1,731 \times 10^{-3} \text{ M}$$

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

$$[\text{NaOH}]_{\text{exceso}} = [\text{NaOH}]_{\text{total}} - [\text{HSal}]_{\text{total}} = 5,77 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Se tiene una solución con NaSal y NaOH. Como el NaOH es una base fuerte y el Sal^- una base muy débil, el pH estará dado por el exceso de NaOH. Si $[\text{OH}^-] = 5,77 \times 10^{-4} \text{ M}$, entonces $[\text{H}^+] = 1,73 \times 10^{-11} \text{ M}$.

Para conocer la relación $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}} / [\text{HSal}]_{\text{total}}$ es necesario conocer $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}}$. Para ello recurrimos a la expresión de la K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^-]}{[\text{HSal}]} \Rightarrow [\text{HSal}] = \frac{[\text{H}^+][\text{Sal}^-]}{K_a} = \frac{1,73 \times 10^{-11} \times 1,154 \times 10^{-3}}{1,07 \times 10^{-3}} = 1,87 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$\frac{[\text{HSal}]}{[\text{HSal}]_{\text{total}}} = \frac{1,87 \times 10^{-11} \text{ M}}{1,154 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

Por lo tanto, $[\text{HSal}]_{\text{equilibrio}} / [\text{HSal}]_{\text{total}} = 1,62 \times 10^{-8}$.

(g) (Puntaje parcial del ítem: 4 puntos totales, 1 punto por cada respuesta correcta)

- i-** En una solución de salicilato de sodio de concentración total $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ la concentración del anión salicilato en el equilibrio se puede considerar prácticamente idéntica a la total.
- ii-** Una solución que es $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ en salicilato de sodio y $0,1 \text{ M}$ en NH_3 ($\text{p}K_b = 4,75$) presenta un pH prácticamente idéntico al de una solución que es únicamente $0,1 \text{ M}$ en NH_3 .
- iii-** Si una solución de ácido salicílico $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ se lleva a $\text{pH} = 7$, la concentración de HSal en el equilibrio será despreciable frente a la de Sal^- .
- iv-** El anión salicilato presenta una fuerza como base prácticamente idéntica a la de la butilamina ($\text{p}K_b = 3,36$).

V
V
V
F