

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL-NIVEL INICIAL - RESPUESTAS

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

Datos útiles:

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

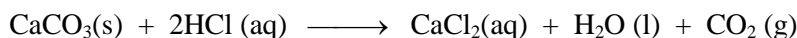
$R = 0,082 \text{ atm L} / \text{K mol}$

$P V = n R T$

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

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

1. En la siguiente reacción química:



Si se hacen reaccionar 20,0 g de carbonato de calcio con una cantidad suficiente de ácido clorhídrico, responde:

a) ¿Qué masa de cloruro de calcio se formará? (3 puntos)

(i) 44,4 g

(ii) 22,2g

(iii) 0,22Kg

(iv) 20,0g

b) ¿Qué volumen de dióxido de carbono, a 25° C y 1 atm de presión, se desprenderá? (3 puntos)

(i) 2,44 L

(ii) 4,89 L

(iii) 489mL

(iv) 244mL

2. Señala con una cruz la afirmación correcta: (3 puntos)

a) El número de átomos que hay en 5 g de O_2 es igual al número de moléculas que hay en 10 g de O_2 .

b) La masa atómica de un elemento es la masa en gramos de un átomo de dicho elemento.

c) Masas iguales de dos elementos distintos A y B contienen el mismo número de átomos.

d) El número de moléculas de un gas en un volumen determinado depende del tamaño de las moléculas.

e) Un mol de hierro ocupa un volumen de 22,4 L.

3. Si se calientan 200 mL de un gas desde 10 °C a 20 °C manteniendo constantes el número de moléculas y la presión, el volumen que ocupará será aproximadamente: (4 puntos)

(a) 50mL

(b) 200mL

(c) 207,1mL

(d) 414,2 mL

4. Cierta volumen de un gas está sometido a una presión de 760 mmHg cuando su temperatura es de 25 °C. ¿A qué temperatura deberá estar para que su presión sea de 900 mm Hg? (4 puntos)

(a) -39,5 °C

(b) 29,6 °C

(c) 79,9 °C

(d) 35,3 °C

5. Un vendedor de globos tiene un tubo de 30 L lleno de hidrógeno a la temperatura de 25 °C y sometido a una presión de 8 atm. ¿Cuántos globos de 2 L, a 1 atm de presión y misma temperatura, podría llenar con todo el hidrógeno del tubo? (8 puntos)

Aplicamos la ley de gases ideales para calcular los moles de H₂ gaseoso que hay en el tubo:

$$PxV = nxRxT \rightarrow n = \frac{PxV}{RxT} = \frac{8 \text{ atm} \times 30 \text{ L}}{298,15 \text{ K} \times 0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{Kmol}}} = 9,82 \text{ moles}$$

Luego, hacemos lo mismo para conocer los moles en cada globo:

$$n = \frac{PxV}{RxT} = \frac{1 \text{ atm} \times 2 \text{ L}}{298,15 \text{ K} \times 0,082 \frac{\text{atmL}}{\text{Kmol}}} = 0,082 \text{ moles}$$

Dividimos los moles totales por los de cada globo y tendremos la cantidad de globos que se pueden llenar:

Cantidad de globos= _____ 120 _____

6. ¿Cuál es la densidad del F₂(g) en una muestra que ejerce una presión de 95 mmHg a 0° C? (4 puntos)

- (a) 0,21 g/L (b) 1,6g/L (c) 0,16 g/L (d) 1,1 g/L

7. La concentración del ion cloruro en una solución de cloruro de calcio es 2,0 M. Sería, entonces, correcto clasificar a esta solución como: (3 puntos)

- (a) 2,0 M de Ca²⁺ (b) 2,0 M de CaCl₂ (c) 4,0 M de CaCl₂
(d) 1,0M de CaCl₂ (e) 4,0 M de Cl⁻

8. Si se toman 100 mL de una solución de HCl 2 M y se llevan a 1 L de volumen final. ¿Cuál será la concentración molar de la solución resultante? (4 puntos)

- (a) 0,1 M (b) 0,2M (c) 2,0M (d) 10⁻²M

9. ¿Cuál es la concentración del ion sodio en una solución elaborada al mezclar 100 mL de Na₂SO₄ 0,100 M, 100 mL de NaCl 0,250 M y 200 mL de Na₃PO₄ 0,0250 M? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (5 puntos)

- (a) 0,100 M (b) 0,120M (c) 0,150 M (d) 0,060M (e) 0,040M

10. Una solución acuosa de ácido sulfúrico tiene una densidad de 1,25 g/mL y contiene un 34,0 % en peso de ácido sulfúrico. Determina la masa de ácido sulfúrico en 200 mL de solución. (7 puntos)

La solución de ácido sulfúrico contiene 34 g de H_2SO_4 en 100 g de solución. Para conocer la masa de H_2SO_4 en 200 mL de solución, conviene expresar a la cantidad de solución en gramos (es decir, en unidades de masa). Para ello, sabiendo que la densidad, d , es m/V y que vale 1,25 g/mL entonces:

$$d = 1,25 \text{ g/mL} = m / V = m / 200 \text{ mL. Por lo tanto, } m_{\text{solución}} = 250 \text{ g.}$$

Luego, por regla de 3 simple, sabiendo que en 100 g de solución hay 34 g de ácido sulfúrico, es posible obtener la masa de ácido sulfúrico en 250 g de solución.

$$\text{Masa de } \text{H}_2\text{SO}_4 = \underline{\quad 85 \quad} \text{ g}$$

11. Se prepara una solución disolviendo 85,0 g de NH_3 en suficiente agua para producir 1,00 L de solución. Se conoce, además, que esta solución tiene una densidad de 0,960 g/mL. ¿Cuál es la molalidad (m) del amoníaco en la solución? (5 puntos)

- (a) 5,21 (b) 5,00 (c) 5,71 (d) 4,61 (e) 4,78

12. ¿Qué masa de dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($M_r = 294 \text{ g/mol}$) deberá pesarse para preparar 500 mL de una solución acuosa que contenga 10 ppm de cromo? (8 puntos)

Se desea preparar una solución que sea 10 ppm en cromo, es decir, que contenga 10 mg de Cr por litro de solución. Como el volumen a preparar es de 500 mL, entonces se requerirán de 5 mg de Cr.

Luego, moles de Cr = masa de Cr / A_r Cr = $9,62 \times 10^{-5}$ moles.

Dado que por cada mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hay 2 moles de Cr, entonces se requerirán de $4,81 \times 10^{-5}$ moles de la sal.

Luego, la masa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ necesaria será $m = n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times M_{r,\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0,01414 \text{ g} = 14,14 \text{ mg}$

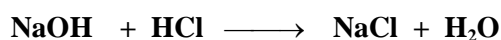
$$\text{Masa de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \underline{\quad 14,14 \quad} \text{ mg}$$

13. ¿Qué volumen de una solución de hidróxido de sodio 0,30 M se necesita para neutralizar 10 mL de una solución H_2SO_4 0,15 M? (4 puntos)

- (a) 20 mL (b) 5 mL (c) 15 mL (d) 30 mL (e) 10 mL

14. Una sosa cáustica comercial contiene hidróxido de sodio e impurezas que no tienen carácter ácido-base. Para determinar la pureza de esta muestra comercial se disuelven 25,06 g en agua hasta obtener un volumen total de 1 L de solución. 10 mL de esta solución se tratan con una solución de ácido clorhídrico 0,50 M, necesiándose para la completa reacción del hidróxido de sodio contenido en la muestra, 11,45 mL de dicha solución.

a) Escribe la ecuación química correspondiente a la reacción que tiene lugar. (1 punto)



b) Determina la concentración molar de NaOH en la solución valorada. (6 puntos)

Si la reacción es completa, entonces el número de moles de HCl tiene que ser el mismo que el número de moles de NaOH. Es decir, $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HCl}}$.

Entonces, también se va a cumplir que: $[\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} = [\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}}$

La única incógnita en la expresión anterior, resulta ser justamente $[\text{NaOH}]$ que es lo que buscamos determinar. Reemplazando con $V_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mL}$, $[\text{HCl}] = 0,50 \text{ M}$ y $V_{\text{HCl}} = 11,45 \text{ mL}$ se obtiene que $[\text{NaOH}] = 0,5725 \text{ M}$

$$[\text{NaOH}] = \underline{\quad 0,5725 \quad} \text{ M}$$

c) Calcula el porcentaje en masa de hidróxido de sodio puro que contiene la sosa cáustica comercial. (6 puntos)

Del ítem anterior se obtuvo que la solución valorada contiene 0,5725 moles de NaOH por litro de solución. Como los 25,06 g de la muestra de sosa cáustica comercial se disolvieron hasta obtener 1 L de solución, entonces en dicha muestra se tienen justamente 0,5725 moles de NaOH. Sabiendo que el M_r del NaOH es 40 g/mol, entonces esos moles equivalen a 22,9 g de NaOH.

Para obtener el porcentaje de NaOH en masa en la muestra de sosa cáustica, aplicamos la siguiente ecuación:

$$\% \text{ NaOH} = (m_{\text{NaOH}} / m_{\text{muestra}}) \times 100$$

Se obtiene que $\% \text{ NaOH} = 91,4 \%$.

$$\% \text{ NaOH} = \underline{\quad 91,4 \quad} \%$$

15. Una solución acuosa de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $M_r = 62,07 \text{ g/mol}$) está compuesta por etilenglicol al 10,00 % en peso. ¿Qué porcentaje de las moléculas presentes son moléculas de agua? (**8 puntos**)

La solución contiene 10 g de etilenglicol (al que llamaremos EG) en 100 g de solución. Entonces, en esos 100 g de solución hay 10 g de EG y 90 g de H_2O . Con los M_r del EG y del agua, podemos conocer el número de moles de cada compuesto en la solución:

$$n_{\text{EG}} = m_{\text{EG}} / M_{r,\text{EG}} = 10\text{g} / 62,07\text{g/mol} = 0,161 \text{ moles}$$

$$n_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} / M_{r,\text{agua}} = 90\text{g} / 18\text{g/mol} = 5 \text{ moles}$$

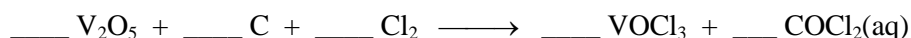
Luego, el número de moles totales, n_{total} , es igual a 5,161 moles.

Por último, el % de moléculas de agua será igual al % de moles de agua en la solución, por lo tanto:

$$\% \text{ moléculas de agua} = (n_{\text{agua}} / n_{\text{total}}) \times 100 = (5/5,161) \times 100 = 96,88 \%$$

$$\% \text{ de moléculas de agua} = \underline{\quad 96,88 \quad} \%$$

16. Considera la siguiente reacción (la ecuación NO está balanceada): (**4 puntos**)



Cuando la reacción está balanceada, muestra que por cada mol de VOCl_3 formado se requieren:

- (a) 1 mol de C (b) 1,5 moles de C (c) 0,667 moles de C (d) 3 moles de C

17. 20,0 g de un cloruro de un metal desconocido M, MCl, se disuelven en 100 mL de agua. Si se requieren de 357 mL de AgNO_3 de concentración 0,750 M, para precipitar todo el cloruro de la solución como AgCl (s), ¿cuál es la identidad del metal desconocido M? (10 puntos)

La reacción de precipitación es la siguiente: $\text{MCl}(\text{aq}) + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{MNO}_3(\text{aq})$

Muestra tus cálculos en el siguiente recuadro y marca la opción que consideres correcta al final.

Como se puede ver en la reacción, la estequiometría es 1 a 1, por lo que el número de moles de AgNO_3 será igual al número de moles de MCl. Para calcular el número de moles de AgNO_3 podemos recurrir a la siguiente expresión:

$$n_{\text{AgNO}_3} = [\text{AgNO}_3] \times V_{\text{AgNO}_3} \quad (\text{con el volumen en L})$$
$$n_{\text{AgNO}_3} = 0,750 \text{ M} \times 0,357 \text{ L} = 0,26775 \text{ moles}$$

$$\text{Luego, } n_{\text{MCl}} = n_{\text{AgNO}_3} = 0,26775 \text{ moles} = n_{\text{M}}$$

También se sabe que $m_{\text{MCl}} = 20,0 \text{ g}$, por lo tanto:

$$M_{r,\text{MCl}} = m_{\text{MCl}} / n_{\text{MCl}} = 20,0 \text{ g} / 0,26775 \text{ moles} = 74,697 \text{ g/mol}$$

$$\text{Por último: } M_{r,\text{MCl}} = A_{r,\text{M}} + A_{r,\text{Cl}} = A_{r,\text{M}} + 35,453 \text{ g/mol} = 74,697 \text{ g/mol}$$

Despejando se obtiene que $A_{r,\text{M}} = 39,244 \text{ g/mol}$

De la lista de abajo, y buscando los A_r respectivos en la tabla periódica, se deduce que M es potasio.

- (a) Ag (b) Na (c) Li (d) Tl (e) K

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1 – RESPUESTAS

Utilizá 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; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Aclaración: en la corrección, ningún ítem puede sumar menos de 0 puntos.

Ejercicio 1 (50 puntos)

Los *fósforos de seguridad* que utilizamos deben su nombre a que no se encienden al ser raspados contra cualquier superficie. Este tipo de fósforos fue desarrollado a mediados del siglo XIX, y la novedad consistió en incorporar la sustancia combustible (el elemento fósforo propiamente dicho) en la superficie a friccionar en vez de en la cabeza del fósforo como se hacía hasta ese momento. La composición de la cabeza del fósforo es compleja y el calor liberado se debe a numerosas reacciones químicas que ocurren en simultáneo. La fricción entre la cabeza y partículas abrasivas presentes en la banda combustible de la caja provoca que el fósforo se encienda al entrar en contacto con el oxígeno del aire.

a) Escribí la reacción de combustión del fósforo. Considerá que esta sustancia está compuesta por moléculas de fórmula P_4 y que el producto de la reacción de combustión es el sólido P_4O_{10} . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete un solo error en estados de agregación, descontar 1 punto. Si comete más de un error, descontar 2 puntos (pero no más de 2 puntos).

Si balancea para una cantidad de moles de P_4 distinta de 1, descontar 1 punto.

La energía liberada por la ignición inicial provoca la reacción entre el P_4 y el $KClO_3$, que es el principal componente de la cabeza del fósforo. Esta reacción es responsable de la mayor parte del calor proporcionado por la llama:



b) Calculá el ΔH° para la reacción anterior. Las entalpías de formación de los compuestos involucrados son $\Delta H^\circ_f (P_4O_{10}) = \Delta H^\circ_{\text{comb}} (P_4) = - 2984 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KClO_3) = - 391,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KCl) = - 436,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta H^\circ = 3 \times \Delta H^\circ_f (P_4O_{10}) + 10 \times \Delta H^\circ_f (KCl) - 10 \Delta H^\circ_f (KClO_3) = - 9405 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6 puntos

Este ítem es "todo o nada", salvo que el/la alumno/a plantee la expresión correcta y luego obtenga un número incorrecto por un error de calculadora. En ese caso, descontar 2 puntos. Para cualquier otro error de signo o de coeficiente estequiométrico, penalizar con el total de los puntos.

c) Calcúlala temperatura que alcanza el aire en la llama considerando que todo el calor de la reacción entre el KClO_3 y el P_4 se transfiere al aire. El 45% (en masa) de una cabeza de fósforo de 10 mg corresponde al KClO_3 , y la reacción tiene un rendimiento del 5%. El volumen de la llama es de 2,5 mL, y el aire está compuesto por un 79% de N_2 y un 21% de O_2 (en moles). La presión es 1 atm y la temperatura inicial es 25 °C. Las capacidades caloríficas de los gases involucrados son 29,1 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ para el N_2 y 32,1 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ para el O_2 . Si no pudiste resolver el ítem anterior, considerará $\Delta H^\circ = -10000 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calor liberado por la reacción química:

$$Q = (0,45 \times 0,01 \text{ g} / 122,55 \text{ g mol}^{-1}) \times 0,05 \times (-9405000) \text{ J mol}^{-1} / 10 = -1,727 \text{ J}$$

$$\text{Moles de aire: } n_{\text{aire}} = PV/RT = (1 \text{ atm} \times 2,5 \times 10^{-3} \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 1,023 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Capacidad calorífica del aire: } C_{\text{aire}} = 0,79 \times 29,1 + 0,21 \times 32,1 = 29,73 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Temperatura final del aire: } T_f = (-Q) / (n_{\text{aire}} \times C_{\text{aire}}) + T_i = 592,8 \text{ }^\circ\text{C}$$

10 puntos

5 puntos por calcular correctamente el calor liberado por la reacción química. Matizar el puntaje descontando de a 1 punto por cada error.

5 puntos por calcular correctamente la temperatura final del aire. Si no calcula la capacidad calorífica del aire pero considera correctamente N_2 y O_2 por separado, otorgar el total del puntaje. Matizar el puntaje descontando de a 1 punto por cada error.

d) El P_4O_{10} es un óxido ácido que reacciona con agua para formar ácido fosfórico (H_3PO_4) en solución. Escribí la ecuación química que representa la reacción de un mol de P_4O_{10} con agua. No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos. La entalpía estándar de esta reacción es $\Delta H^\circ = -299,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete un solo error en estados de agregación, descontar 1 punto. Si comete más de un error, descontar 2 puntos (pero no más de 2 puntos).

Si balancea para una cantidad de moles de P_4O_{10} distinta de 1, descontar 2 puntos.

e) Escribí la reacción de formación del H_3PO_4 . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos. Considerá que la forma más estable del fósforo en condiciones normales es P_4 en estado sólido, la del H_3PO_4 es el líquido, y el hidrógeno y el oxígeno son gases diatómicos. La entalpía estándar de esta reacción es $\Delta H^\circ_f (\text{H}_3\text{PO}_{4(l)}) = -1264,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.



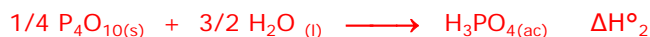
4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete algún error en estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto, ya que el enunciado dice cuáles son.

Si balancea para una cantidad de moles de H_3PO_4 distinta de 1, descontar 2 puntos.

f) Calcúlá el ΔH° de dilución del H_3PO_4 (correspondiente al proceso de obtener $H_3PO_{4(ac)}$ a partir de $H_3PO_{4(l)}$, es decir, para la reacción: $H_3PO_{4(l)} \longrightarrow H_3PO_{4(ac)}$) utilizando las entalpías estándar de reacción de los ítems anteriores. La entalpía estándar de formación del agua líquida es $\Delta H^\circ_f (H_2O) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H^\circ_r = - \Delta H^\circ_f (H_3PO_{4(l)}) + 1/4 \Delta H^\circ_r (H_3PO_{4(ac)}) + 1/4 \Delta H^\circ_f (P_4O_{10(s)}) + 3/2 \Delta H^\circ_f (H_2O_{(l)})$$

$$\Delta H^\circ_r = 1264,4 \text{ kJ mol}^{-1} + 1/4 (-299,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1/4 (-2984 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3/2 (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H^\circ_r = 14,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

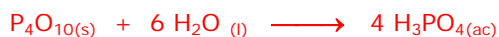
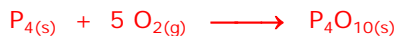
10 puntos

5 puntos por sumar reacciones correctamente para construir la reacción global.

5 puntos por calcular correctamente. Si se plantea la expresión correcta pero se obtiene un resultado final incorrecto por un error de calculadora, asignar el total del puntaje. Descontar 2 puntos por cada error de signo de ΔH° y por cada error de coeficiente estequiométrico (no descontar más de 5 puntos por estos errores).

En este ítem no penalizar si no se indican los estados de agregación.

g) Para determinar el contenido de fósforo de la banda combustible de una determinada marca, se pesaron 133,96 mg de material (conformado por P_4 y otros componentes) y se quemaron en presencia de exceso de O_2 . El producto se disolvió en agua, y la solución resultante se tituló con NaOH 0,2036 M hasta viraje del indicador fenolftaleína, consumiéndose 21,7 mL de base hasta alcanzar el punto final. Calcúlá el contenido de fósforo expresado en porcentaje en masa. Considerá que en esta reacción de titulación, un mol de H_3PO_4 reacciona con dos moles de NaOH para formar Na_2HPO_4 y H_2O .



$$(21,7 \text{ mL} \times 0,2036 \text{ M}) / 1000 \text{ mL L}^{-1} = 4,418 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$



$4 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \equiv 1 \text{ mol P}_4\text{O}_{10} \equiv 1 \text{ mol P}_4 \longrightarrow 5,52 \times 10^{-4} \text{ mol P}_4 \equiv 0,0684 \text{ g} \equiv 68,4 \text{ mg} \equiv 51 \%$

12 puntos

3 puntos por calcular correctamente los moles de NaOH.

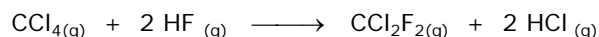
3 puntos por establecer la relación estequiométrica entre NaOH y H_3PO_4 y calcular correctamente los moles de H_3PO_4 .

3 puntos por establecer la relación estequiométrica entre H_3PO_4 y P_4 y calcular correctamente los moles de P_4 .

3 puntos por calcular correctamente la masa de P y el porcentaje en masa.

Ejercicio 2 (50 puntos)

Hacia fines de 1920, la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de compuestos de carbono, flúor y cloro, denominados genéricamente *clorofluorocarbonos (CFCs)* o *freones*. Debido a sus propiedades, fueron empleados durante mucho tiempo como fluidos refrigerantes en heladeras y otros dispositivos. Uno de los freones más comunes es el Freón – 12 (CCl_2F_2). Este compuesto puede obtenerse a partir de tetracloruro de carbono y fluoruro de hidrógeno, según la siguiente reacción:



a) Calcúlala masa de Freón – 12 que se obtendrá partiendo de 750 kg de HF y 110 m^3 de CCl_4 medidos a 5,50 atm y 115 °C. Considerá que la reacción tiene un rendimiento del 95 %.

$$n(\text{CCl}_4) = PV/RT = (5,5 \text{ atm} \times 1,1 \times 10^5 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 388 \text{ K}) = 19015,6 \text{ mol}$$

$$n(\text{HF}) = 750000 \text{ g} / 20 \text{ g mol}^{-1} = 37500 \text{ mol (reactivo limitante)}$$

$$n(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{HF}) / 2 = 18750 \text{ mol}$$

$$m(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{CCl}_2\text{F}_2) \times 120,9 \text{ g mol}^{-1} = \mathbf{2266,9 \text{ kg}}$$

6 puntos

3 puntos por identificar correctamente el reactivo limitante. Si usa el HF sin justificar su elección, no asignar estos 3 puntos.

3 puntos por calcular correctamente la masa de producto. Si calcula correctamente en base al reactivo incorrecto, asignar estos 3 puntos.

En el interior de una heladera, el motor comprime el gas hasta licuarlo. Luego, el líquido enfriado se libera rápidamente en los conductos internos de la heladera, vaporizándose.

b) Escribí la ecuación que representa el proceso de vaporización del CCl_2F_2 . Indicá si este proceso es exotérmico o endotérmico; justificá tu respuesta.



El proceso es endotérmico porque para pasar de líquido a gas deben romperse interacciones intermoleculares, para lo cual el sistema requiere absorber calor.

5 puntos

2 puntos por escribir la ecuación correctamente.

3 puntos por indicar que es endotérmico. Si la justificación es incorrecta, asignar 0 puntos aunque indique endotérmico.

c) Calcúlá el volumen de CCl_2F_2 líquido inicialmente a $-29,8\text{ }^\circ\text{C}$ (su temperatura de ebullición en estas condiciones) que debe evaporarse para llevar 180 g de agua que se encuentra a $20\text{ }^\circ\text{C}$, hasta la temperatura final del freezer ($-20\text{ }^\circ\text{C}$). Considerá los siguientes datos: $\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7\text{ kJ mol}^{-1}$, $\delta(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 1,486\text{ g cm}^{-3}$, $\Delta H^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,0\text{ kJ mol}^{-1}$, $T^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ }^\circ\text{C}$, y las capacidades caloríficas del agua sólida y líquida son $37,84\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ y $75,42\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ respectivamente.

Cambios de temperatura: $Q = n \times C \times \Delta T$

Cambios de fase: $Q = n \Delta H^\circ$

Calor liberado al enfriar el agua líquida = $10\text{ mol} \times 75,42\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} (0 - 20)\text{ K} = -15,084\text{ kJ}$

Calor liberado al solidificar el agua líquida = $10\text{ mol} \times (-6,0\text{ kJ mol}^{-1}) = -60\text{ kJ}$

Calor liberado al enfriar el agua sólida = $10\text{ mol} \times 37,84\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} (-20 - 0)\text{ K} = -7,568\text{ kJ}$

Calor total absorbido por el freón = $82,652\text{ kJ} = n \Delta H^\circ_{\text{vap}} \longrightarrow n = 2,38\text{ mol} \equiv 193,7\text{ mL}$

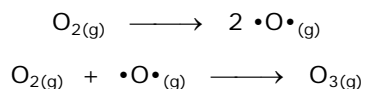
10 puntos

2 puntos por calcular correctamente cada uno de los procesos correspondientes al agua.

2 puntos por calcular correctamente el número de moles de freón (si calcula bien en base a un calor total incorrecto, asignar los 2 puntos).

2 puntos por calcular correctamente el volumen de freón (si calcula bien en base a un número de moles incorrecto, asignar los 2 puntos).

Tiempo después, se descubrió que los freones deterioran la capa de ozono. A fines de la década del 80 se estableció un plan para abandonar progresivamente el uso de los CFCs. El ozono (O_3) se forma en la estratósfera en dos etapas, por acción de la radiación ultravioleta sobre el O_2 :



En estas reacciones fotoquímicas están involucrados *radicales*, es decir, especies (atómicas o moleculares) que presentan al menos un electrón desapareado (representados cada uno por un \cdot).

d) Escribí la ecuación global que representa la formación de O_3 a partir de O_2 . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, o comete algún error en ellos, el ejercicio se considera incorrecto.

Si balancea para una cantidad de moles distinta, pero correctamente, asignar todos los puntos.

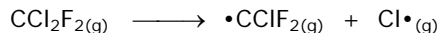
e) ¿Cuál es la configuración electrónica externa de la especie $\cdot\text{O}\cdot$?

$2s^2 2p^4$ (es un átomo de oxígeno neutro).

4 puntos

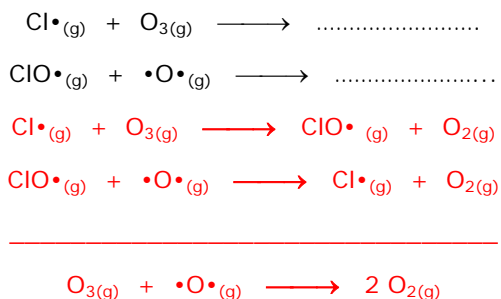
No se pide justificación de la respuesta.

Si bien los freones son químicamente inertes en condiciones normales, al migrar a la atmósfera y ser sometidos a la radiación ultravioleta sufren reacciones fotoquímicas radicalarias similares a las que conducen a la formación de ozono. Por ejemplo, el Freón – 12 reacciona según:



El átomo de $\text{Cl}\bullet$ reacciona con O_3 para formar monóxido de cloro ($\text{ClO}\bullet$); esta especie consume $\bullet\text{O}\bullet$, que es necesario para la formación del ozono. En este ciclo de dos reacciones, el $\text{Cl}\bullet$ se regenera en el segundo paso, por lo que una muy pequeña cantidad es suficiente para destruir muchas moléculas de ozono.

f) Completá las siguientes ecuaciones que representan los dos pasos del ciclo de degradación del O_3 , y escribí la reacción global del proceso. Puede resultarte de ayuda resolver el ítem g).



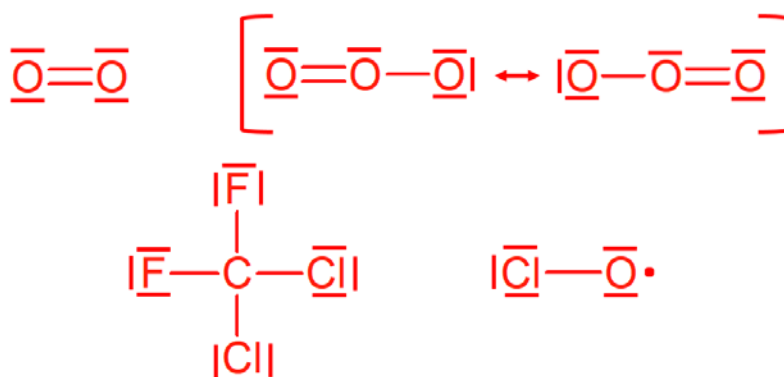
7 puntos

3 puntos por cada paso y 1 punto por la reacción global.

Si no incluye o equivoca algún/os estados de agregación, descontar 1 punto en total.

Si balancea para una cantidad de moles distinta, pero correctamente, asignar todos los puntos.

g) Representá las estructuras de Lewis del O_2 , O_3 , CCl_2F_2 y $\text{ClO}\bullet$. No olvides considerar las estructuras de resonancia cuando sea necesario.



14 puntos

3 puntos por las estructuras de Lewis de O_2 y CCl_2F_2 , y 4 puntos por las de O_3 y $\text{ClO}\bullet$. No hay otras estructuras posibles; cualquier otra se considera incorrecta, y corresponde asignar 0 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Descontar 3 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. Descontar 3 puntos sobre el total del ejercicio si se postula alguna una unión dativa.

Para el caso del O_3 , si sólo muestra una estructura de resonancia, asignar la mitad del puntaje.

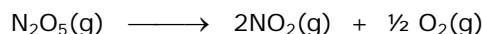
28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

17 DE SEPTIEMBRE DE 2018
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2 - 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 (40Puntos)

A 65°C, el tiempo de vida media para la descomposición de orden 1 de $N_2O_5(g)$ es 155 segundos.



Si inicialmente se introduce 1,00 g de N_2O_5 en un recipiente previamente evacuado de 10 dm³ a 65°C, responde las siguientes preguntas:

- (a) ¿Cuál es la presión parcial de N_2O_5 al inicio del experimento?

La presión parcial se calcula asumiendo gases ideales de manera sencilla:

$$p^\circ = \frac{\left(\frac{m}{M_r}\right)RT}{V} = \frac{\left(\frac{0,1g}{108 g.mol^{-1}}\right) (0,082 \frac{atm.L}{mol.K})(273,15 + 65)K}{10L} = 0,002567 atm$$

(2puntos)

- (b) Determina la constante de velocidad del proceso de descomposición.

Como es un proceso de orden 1, la constante de velocidad puede obtenerse a partir del tiempo de vida media según $k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{155s} = 0,004472 s^{-1}$. Si el estudiante no recuerda esta ecuación, igual puede deducirse de

manera sencilla a partir de la ecuación que se da como dato al final del enunciado. **(3 puntos)**

- (c) ¿Cuál es la presión parcial de $N_2O_5(g)$ luego de 1 minuto de transcurrida la reacción? Nota: Si no pudiste calcular el ítem b, supone que $k = 5,0 \times 10^{-3} s^{-1}$.

En primer lugar, el estudiante debe notar que la ecuación de la dependencia temporal de las concentraciones puede extrapolarse a presiones parciales de la siguiente forma (suponiendo gases ideales):

$$[A(t)] = [A(0)]e^{-kt} \rightarrow [A(t)]RT = [A(0)]RTe^{-kt} \rightarrow p(A,t) = p(A,0)e^{-kt}$$

(5 puntos parciales). Nota: Si el estudiante nunca trabaja con presiones y usa concentraciones en todo momento, darle todo el puntaje parcial. En caso de que use esta ecuación con presiones debe explicar por qué es válida.

Luego, lo que resta es simplemente resolver:

$$p(N_2O_5, 60s) = (0,002567 atm) \cdot e^{-(0,004472 s^{-1}) \cdot (60s)} = 0,001963 atm \quad \text{(5 puntos parciales)}$$

(10 Puntos Totales)

- (d) ¿Cuál es la presión total de gases luego de 1 minuto de iniciada la reacción?

Defino la magnitud "x" como el consumo de reactivo (el grado de avance). De ese modo, en todo momento se cumple que:

$$p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \quad ; \quad p(NO_2) = 2x \quad ; \quad p(O_2) = \frac{x}{2}$$

Finalmente,

$$p_T = p^0(N_2O_5) - x + 2x + \frac{x}{2} = p^0(N_2O_5) + \frac{3}{2}x$$

Por otro lado, al minuto de iniciada la reacción, la presión de N_2O_5 vale 0,001963 atm, por lo que $x = (0,002567 - 0,001963) \text{ atm} = 0,000604 \text{ atm}$.

Finalmente, $p_T = 0,002567 \text{ atm} + 1,5 \times (0,000604 \text{ atm}) = 0,003474 \text{ atm}$

5 puntos parciales por encontrar el vínculo estequiométrico y 5 puntos parciales por resolver el sistema. 10 Puntos totales.

- (e) Determina el tiempo necesario para que la presión dentro del recipiente duplique el valor de la presión inicial.

Se busca que $p_T = 0,005135 \text{ atm}$. Con el mismo vínculo estequiométrico del ítem anterior, se calcula x según

$$0,005135 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} + \frac{3}{2}x \rightarrow x = 0,001712 \text{ atm}$$

De ese modo, $p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \rightarrow p(N_2O_5) = 0,000856 \text{ atm}$

Finalmente, encuentro t empleando la ecuación que describe la evolución temporal del reactivo:

$$0,000856 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} \cdot e^{-kt} \rightarrow t = \frac{\ln\left(\frac{0,000856 \text{ atm}}{0,002567 \text{ atm}}\right)}{-k} = 245,7 \text{ s}$$

(5 Puntos por determinar la presión de N_2O_5 cuando la presión total se duplicó, y 5 puntos por hallar el valor de t . 10 Puntos totales)

- (f) Suponiendo que para el N_2O_5 es correcto emplear la siguiente ecuación de estado: $p(\bar{V} - b) = RT$, con $b > 0$, ¿la presión inicial de N_2O_5 será mayor o menor que suponiendo gases ideales?

El término b en la ecuación de estado da cuenta del volumen molecular y genera que la presión del sistema sea mayor a la presión de un sistema ideal en idénticas condiciones. De ese modo, la presión de N_2O_5 sería mayor. **(5 Puntos)**

Datos: Para un decaimiento de orden 1 del tipo A \rightarrow productos, la evolución temporal de la concentración de A sigue la ecuación $[A(t)] = [A(0)]e^{-kt}$

Ejercicio 2 (30 Puntos)

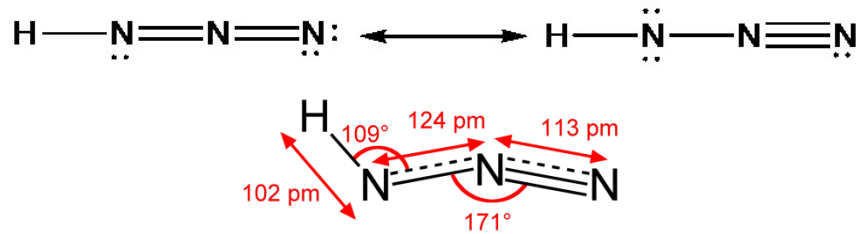
Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
$[O_3S-SO_3]^{2-}$	HN_3	3-metil pentan-2-ol	3-metil pentan-2-ona	Cl_2O

- (a) ¿Esperas que el punto de ebullición de **3** sea mayor o menor que el del compuesto **4**? Justifica claramente tu respuesta.

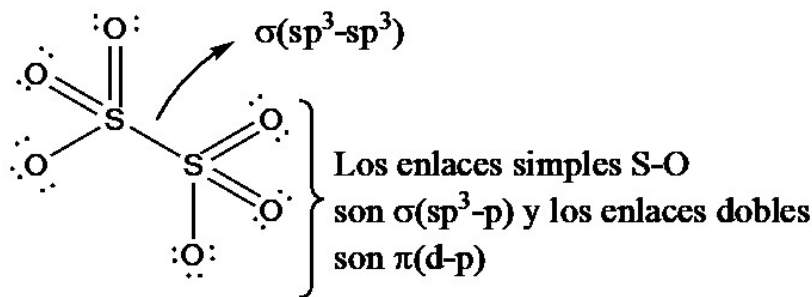
Ambos compuestos son similares en estructura pero se diferencian en que el compuesto 4 posee un grupo funcional carbonilo y el compuesto 3 un grupo funcional alcohol. La presencia del grupo $-OH$ en 3 genera que dicho compuesto presente interacciones de tipo puente hidrógeno, las cuales resultan más fuertes que las interacciones dipolares que genera el $C=O$ en 4, por lo que se espera que el punto de ebullición de 3 sea mayor al de 4. De hecho, los puntos de ebullición experimentales valen $134^\circ C$ y $116^\circ C$ para 3 y 4 respectivamente. **(3 Puntos)**

- (b) Describe la estructura de la molécula **2** (Ácido Hidrazoico) empleando estructuras de Lewis. Asigna dentro de tu dibujo, las siguientes distancias de enlace y ángulos de enlace experimentales: $d_1 = 1,02 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,24 \text{ \AA}$; $d_3 = 1,13 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 109^\circ$; $\theta_2 = 171^\circ$.



(3 Puntos las estructuras, 3 puntos la asignación de los parámetros estructurales. 6 Puntos Totales)

- (c) Describe la estructura electrónica del anión **1** empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. En caso de que corresponda, dibuja al menos 3 estructuras resonantes.



En total, los enlaces S-O son 6 enlaces $\sigma(\text{sp}^3-\text{p})$ y 4 enlaces $\pi(\text{d}-\text{p})$

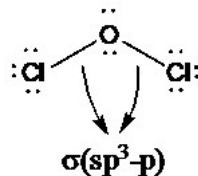
El estudiante debe realizar al menos 3 estructuras resonantes.

3 Puntos las estructuras de Lewis, 3 Puntos la descripción por TeV. 6 Puntos Totales

- (d) Indica al menos un isómero del compuesto **3**.

Aquí hay muchas posibilidades, y la respuesta esencialmente es a todo o nada. En caso de que dibuje un isómero correctamente, otorgarle todo el puntaje. **(2 Puntos)**

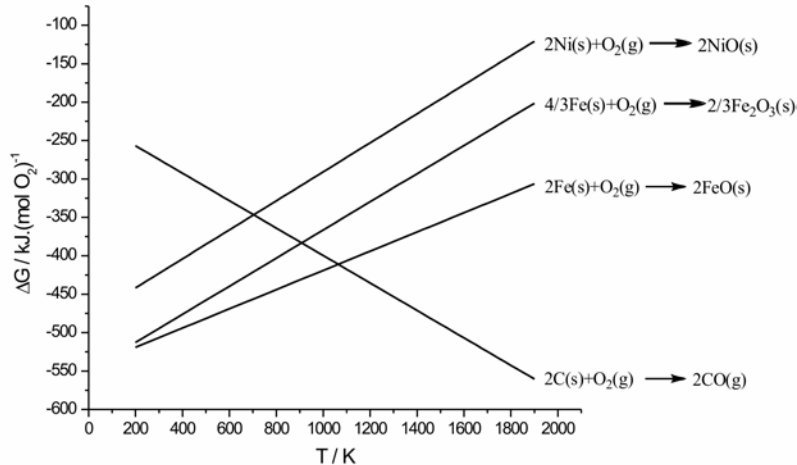
- (e) Describe la estructura electrónica del compuesto **5** empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



(1,5 Puntos Lewis + 1,5 Puntos TeV. 3 Puntos en total)

Ejercicio 3 (30 Puntos)

El diagrama que se presenta a continuación, muestra la dependencia con la temperatura de ΔG para las reacciones de formación de diferentes óxidos (en todos los casos las reacciones se describen "por mol de O_2 ").



Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y suponiendo que ΔS y ΔH no varían con la temperatura en el rango de temperaturas presentado en el diagrama, responde las siguientes preguntas

- (a) ¿Por qué la recta que describe el proceso de formación del NiO tiene pendiente positiva?

Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y que tanto ΔH como ΔS no varían con la temperatura, los gráficos de ΔG vs T se presentan como rectas cuya pendiente vale $-\Delta S$ y la ordenada al origen ΔH . Para el caso de la reacción de formación del óxido de Níquel, el proceso consume moles de gases lo cual genera que el $\Delta S < 0$ y consecuentemente la pendiente de la recta sea positiva. **(5 Puntos)**

- (b) ¿Por qué, en el diagrama anterior, la recta asociada al proceso $2\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO(g)}$ posee pendiente de diferente signo respecto de los otros procesos?

La recta de CO posee pendiente de signo negativo debido a que este óxido se presenta en forma gaseosa y de ese modo del análisis de la reacción se desprende que $\Delta S > 0$, por lo que la pendiente resulta negativa. **(5 Puntos)**

- (c) Describe el proceso de reducción de NiO empleando carbón como reductor.



(3 Puntos)

- (d) Supón que tienes una muestra de NiO impurificada con Fe_2O_3 . Estima un intervalo de temperaturas en la cual podrías reducir el óxido de Níquel pero no el de Hierro. Justifica tu respuesta.

Para que el Carbón reduzca a cualquier óxido, se necesita trabajar a una temperatura tal que la recta de CO esté por debajo de la recta del óxido. De ese modo, por encima de $\sim 700\text{K}$ el NiO se reducirá, y por encima de $\sim 900\text{K}$ el Fe_2O_3 se reducirá. Finalmente, para reducir sólo NiO se debe trabajar entre 700 y 900K. **(7 puntos. 5 Puntos determinar la condición para que se produzca la reducción y 2 puntos determinar el intervalo)**

- (e) ¿Es factible reducir NiO por simple calentamiento? Esto es, producir la siguiente reacción química al subir la temperatura $\text{NiO(s)} \rightarrow \text{Ni(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

En principio es factible pero a temperaturas extremadamente elevadas, ya que para que se produzca la descomposición espontánea del óxido se necesita que $\Delta G_f > 0$. Se espera que el estudiante conteste que las temperaturas necesarias serían tan altas que no se podrían alcanzar en la práctica. **(5 Puntos)**

- (f) ¿Crees que el Aluminio podría usarse como un buen reductor de óxidos (con propiedades termodinámicas similares a las del NiO) en lugar del carbón? Dato: $\Delta H^{\circ}_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -2550 \text{ kJ} \cdot (\text{mol O}_2)^{-1}$

Teniendo en cuenta que el óxido de Aluminio posee un ΔH°_f extremadamente negativo, es esperable que la recta asociada al Al_2O_3 se encuentre siempre por debajo de la recta de óxidos similares al NiO. Se espera que el estudiante entienda que el ΔS de todos los procesos es similar (ya que las reacciones están estandarizadas por mol de O_2) y por lo tanto un ΔH tan negativo es suficiente información para garantizar que este compuesto estará muy abajo en el diagrama.

De ese modo, el Aluminio se presenta como un excelente reductor de óxidos (y de hecho es muy usado a nivel industrial, en procesos denominados "aluminotermias").

(5 Puntos)

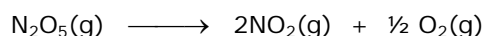
28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

17 DE SEPTIEMBRE DE 2018
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 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 (37 Puntos)

A 65°C, el tiempo de vida media para la descomposición de orden 1 de $N_2O_5(g)$ es 155 segundos.



Si inicialmente se introduce 1,00 g de N_2O_5 en un recipiente previamente evacuado de 10 dm³ a 65°C, responde las siguientes preguntas:

(g) ¿Cuál es la presión parcial de N_2O_5 al inicio del experimento?

La presión parcial se calcula asumiendo gases ideales de manera sencilla:

$$p^\circ = \frac{\left(\frac{m}{M_r}\right)RT}{V} = \frac{\left(\frac{0,1g}{108 g.mol^{-1}}\right) \left(0,082 \frac{atm.L}{mol.K}\right) (273,15 + 65)K}{10L} = 0,002567 atm$$

(2puntos)

(h) Determina la constante de velocidad del proceso de descomposición.

Como es un proceso de orden 1, la constante de velocidad puede obtenerse a partir del tiempo de vida media según $k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{155s} = 0,004472 s^{-1}$. Si el estudiante no recuerda esta ecuación, igual puede deducirse de manera sencilla a partir de la ecuación que se da como dato al final del enunciado. (3 puntos)

(i) ¿Cuál es la presión parcial de $N_2O_5(g)$ luego de 1 minuto de transcurrida la reacción? Nota: Si no pudiste calcular el ítem b, supone que $k = 5,0 \times 10^{-3} s^{-1}$.

En primer lugar, el estudiante debe notar que la ecuación de la dependencia temporal de las concentraciones puede extrapolarse a presiones parciales de la siguiente forma (suponiendo gases ideales):

$$[A(t)] = [A(0)]e^{-kt} \rightarrow [A(t)]RT = [A(0)]RTe^{-kt} \rightarrow p(A, t) = p(A, 0)e^{-kt}$$

(5 puntos parciales). Nota: Si el estudiante nunca trabaja con presiones y usa concentraciones en todo momento, darle todo el puntaje parcial. En caso de que use esta ecuación con presiones debe explicar por qué es válida.

Luego, lo que resta es simplemente resolver:

$$p(N_2O_5, 60s) = (0,002567 atm) \cdot e^{-(0,004472 s^{-1}) \cdot (60s)} = 0,001963 atm \quad (5 puntos parciales)$$

(10 Puntos Totales)

(j) ¿Cuál es la presión total de gases luego de 1 minuto de iniciada la reacción?

Defino la magnitud "x" como el consumo de reactivo (el grado de avance). De ese modo, en todo momento se cumple que:

$$p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \quad ; \quad p(NO_2) = 2x \quad ; \quad p(O_2) = \frac{x}{2}$$

Finalmente,

$$p_T = p^0(N_2O_5) - x + 2x + \frac{x}{2} = p^0(N_2O_5) + \frac{3}{2}x$$

Por otro lado, al minuto de iniciada la reacción, la presión de N_2O_5 vale 0,001963 atm, por lo que $x = (0,002567 - 0,001963) \text{ atm} = 0,000604 \text{ atm}$.

Finalmente, $p_T = 0,002567 \text{ atm} + 1,5 \times (0,000604 \text{ atm}) = 0,003474 \text{ atm}$

5 puntos parciales por encontrar el vínculo estequiométrico y 5 puntos parciales por resolver el sistema. 10 Puntos totales.

- (k) Determina el tiempo necesario para que la presión dentro del recipiente duplique el valor de la presión inicial.

Se busca que $p_T = 0,005135 \text{ atm}$. Con el mismo vínculo estequiométrico del ítem anterior, se calcula x según

$$0,005135 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} + \frac{3}{2}x \rightarrow x = 0,001712 \text{ atm}$$

De ese modo, $p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \rightarrow p(N_2O_5) = 0,000856 \text{ atm}$

Finalmente, encuentro t empleando la ecuación que describe la evolución temporal del reactivo:

$$0,000856 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} \cdot e^{-kt} \rightarrow t = \frac{\ln\left(\frac{0,000856 \text{ atm}}{0,002567 \text{ atm}}\right)}{-k} = 245,7 \text{ s}$$

(5 Puntos por determinar la presión de N_2O_5 cuando la presión total se duplicó, y 5 puntos por hallar el valor de t . 10 Puntos totales)

- (l) Suponiendo que para el N_2O_5 es correcto emplear la siguiente ecuación de estado: $p(\bar{V} - b) = RT$, con $b > 0$, ¿la presión inicial de N_2O_5 será mayor o menor que suponiendo gases ideales?

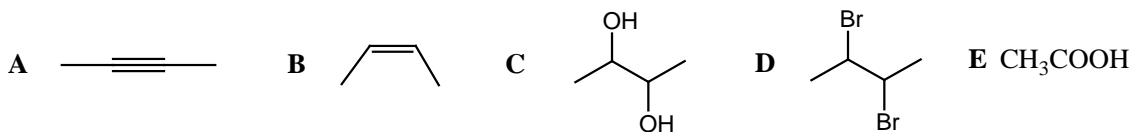
El término b en la ecuación de estado da cuenta del volumen molecular y genera que la presión del sistema sea mayor a la presión de un sistema ideal en idénticas condiciones. De ese modo, la presión de N_2O_5 sería mayor. **(5 Puntos)**

Datos: Para un decaimiento de orden 1 del tipo $A \rightarrow \text{productos}$, la evolución temporal de la concentración de A sigue la ecuación $[A(t)] = [A(0)]e^{-kt}$

Ejercicio 2 (33 Puntos)

(a) Puntaje: 15 Puntos, 3 Puntos por cada estructura correcta.

Las estructuras de los compuestos **A – E** son los siguientes.

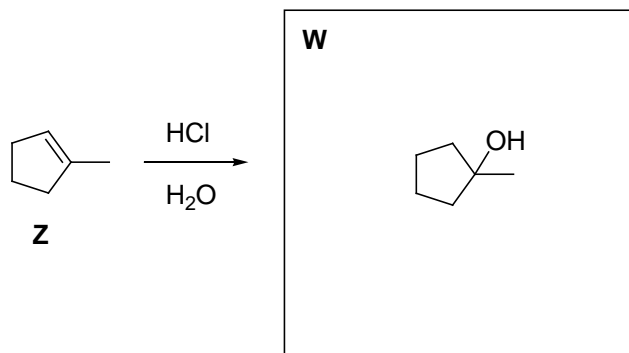


Si el estudiante propone como compuesto **A** al 1-butino, se considerará incorrecta la propuesta ya que en la reacción de ozonólisis se obtendrían dos productos **E1** (ácido fórmico) y **E2** (ácido propiónico) y no un único producto como se indica en el Esquema. En base a esto, se restarán **4 Puntos** por la estructura propuesta de **A** incorrecta.

No aplicar doble penalización. Considerar que el estudiante puede responder el ejercicio completando las estructuras de los productos **C – E** que resulten de considerar al 1-buteno como respuesta correcta para el compuesto **B**.

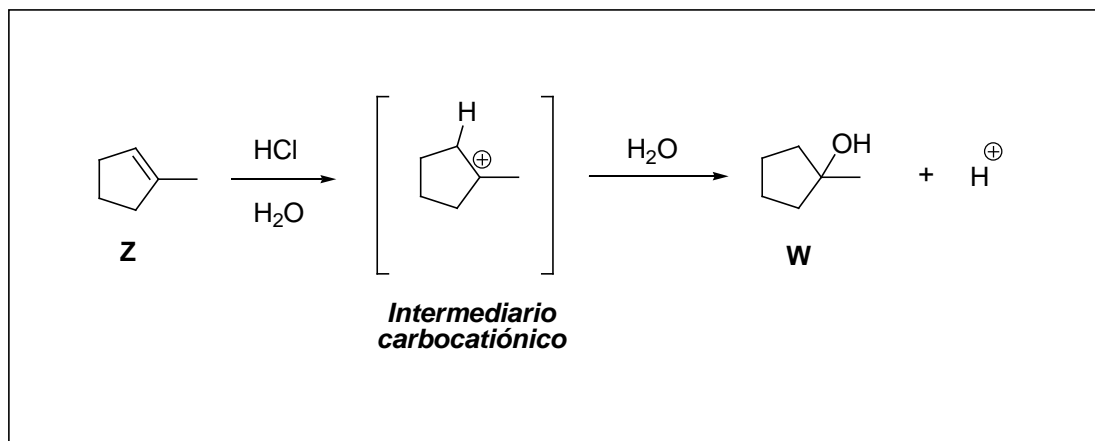
(b) El producto que se forma es el acetaldehído: CH_3CHO . **Puntaje: 2 Puntos.**

(c) La estructura del producto **W** que se forma a partir del compuesto **Z** es la indicada en el recuadro. **Puntaje: 4 Puntos, cualquier otra estructura propuesta se le asignará 0 Puntos.**



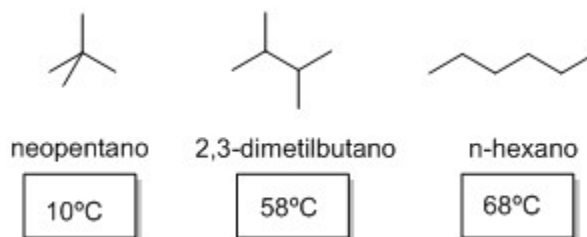
(d) El mecanismo de la transformación química de **Z** a **W** es el siguiente.

Puntaje: 6 Puntos.



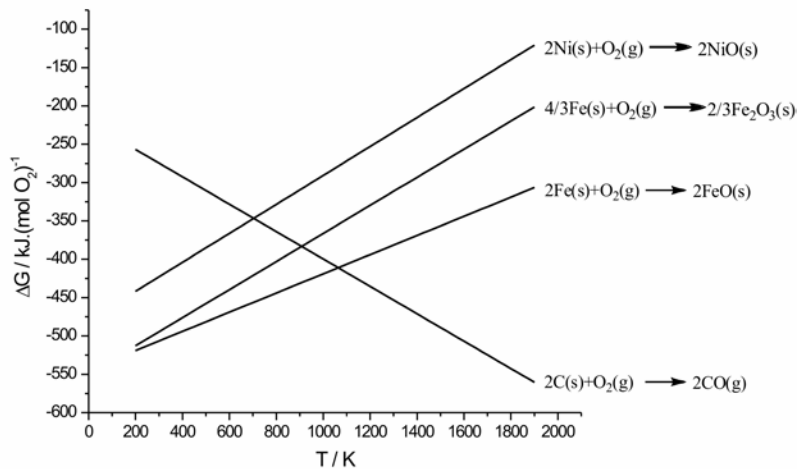
(e) La asignación correcta es la siguiente:

Puntaje: 6 Puntos, 3 Puntos por cada asignación correcta.



Ejercicio 3 (30 Puntos)

El diagrama que se presenta a continuación, muestra la dependencia con la temperatura de ΔG para las reacciones de formación de diferentes óxidos (en todos los casos las reacciones se describen "por mol de O_2 ").



Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y suponiendo que ΔS y ΔH no varían con la temperatura en el rango de temperaturas presentado en el diagrama, responde las siguientes preguntas

(g) ¿Por qué la recta que describe el proceso de formación del NiO tiene pendiente positiva?

Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y que tanto ΔH como ΔS no varían con la temperatura, los gráficos de ΔG vs T se presentan como rectas cuya pendiente vale $-\Delta S$ y la ordenada al origen ΔH . Para el caso de la reacción de formación del óxido de Níquel, el proceso consume moles de gases lo cual genera que el $\Delta S < 0$ y consecuentemente la pendiente de la recta sea positiva. **(5 Puntos)**

(h) ¿Por qué, en el diagrama anterior, la recta asociada al proceso $2\text{C(s)} + O_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO(g)}$ posee pendiente de diferente signo respecto de los otros procesos?

La recta de CO posee pendiente de signo negativo debido a que este óxido se presenta en forma gaseosa y de ese modo del análisis de la reacción se desprende que $\Delta S > 0$, por lo que la pendiente resulta negativa. **(5 Puntos)**

(i) Describe el proceso de reducción de NiO empleando carbón como reductor.



(3 Puntos)

(j) Supón que tienes una muestra de NiO impurificada con Fe_2O_3 . Estima un intervalo de temperaturas en la cual podrías reducir el óxido de Níquel pero no el de Hierro. Justifica tu respuesta.

Para que el Carbón reduzca a cualquier óxido, se necesita trabajar a una temperatura tal que la recta de CO esté por debajo de la recta del óxido. De ese modo, por encima de $\sim 700\text{K}$ el NiO se reducirá, y por encima de $\sim 900\text{K}$ el Fe_2O_3 se reducirá. Finalmente, para reducir sólo NiO se debe trabajar entre 700 y 900K. **(7 puntos. 5 Puntos determinar la condición para que se produzca la reducción y 2 puntos determinar el intervalo)**

- (k) ¿Es factible reducir NiO por simple calentamiento? Esto es, producir la siguiente reacción química al subir la temperatura $\text{NiO(s)} \rightarrow \text{Ni(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$

En principio es factible pero a temperaturas extremadamente elevadas, ya que para que se produzca la descomposición espontánea del óxido se necesita que $\Delta G_f > 0$. Se espera que el estudiante conteste que las temperaturas necesarias serían tan altas que no se podrían alcanzar en la práctica. **(5 Puntos)**

- (l) ¿Crees que el Aluminio podría usarse como un buen reductor de óxidos (con propiedades termodinámicas similares a las del NiO) en lugar del carbón? Dato: $\Delta H_f^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -2550 \text{ kJ} \cdot (\text{mol O}_2)^{-1}$

Teniendo en cuenta que el óxido de Aluminio posee un ΔH_f° extremadamente negativo, es esperable que la recta asociada al Al_2O_3 se encuentre siempre por debajo de la recta de óxidos similares al NiO. Se espera que el estudiante entienda que el ΔS de todos los procesos es similar (ya que las reacciones están estandarizadas por mol de O_2) y por lo tanto un ΔH tan negativo es suficiente información para garantizar que este compuesto estará muy abajo en el diagrama.

De ese modo, el Aluminio se presenta como un excelente reductor de óxidos (y de hecho es muy usado a nivel industrial, en procesos denominados "aluminotermias").

(5 Puntos)

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

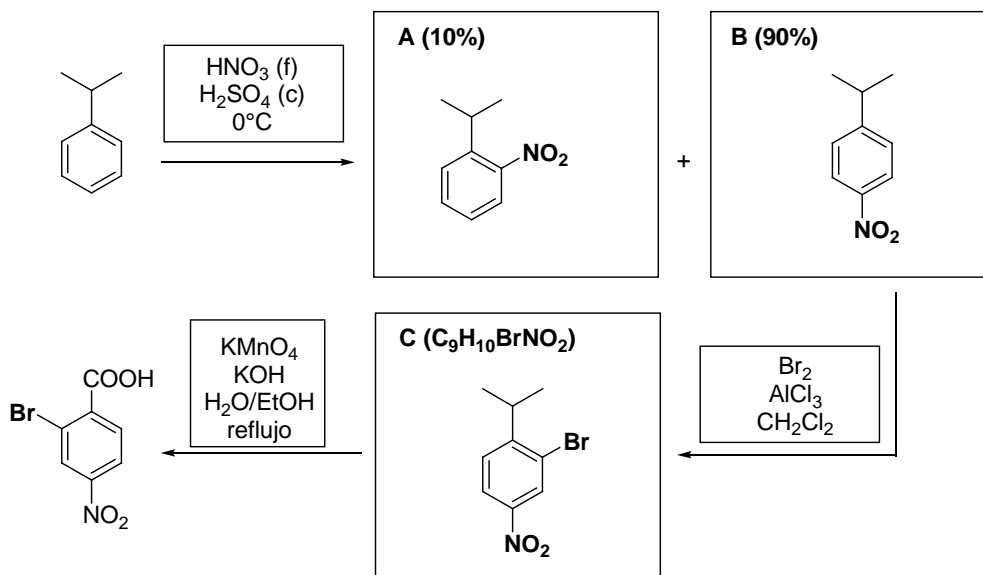
17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL - NIVEL 3 - RESPUESTAS

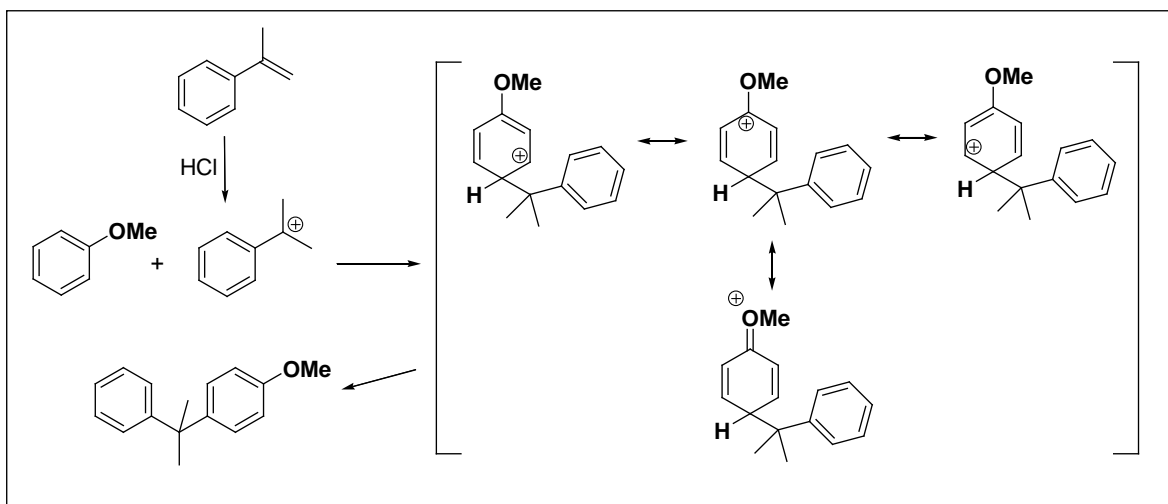
Se ruega al Jurado no aplicar el criterio de penalización múltiple en los casos donde el resultado de un ítem dependa del resultado de uno o más ítems anteriores del mismo problema y se produjeran arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

Ejercicio 1. (Puntaje total: 31 Puntos)

(a) **Puntaje Parcial del Ítem: 9 Puntos.** Los reactivos y las estructuras se indican en el esquema. Por cada reactivo correcto el puntaje es **1 Punto**; por cada estructura correcta el puntaje es **2 Puntos**.

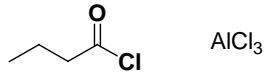


(b) **(Puntaje Parcial del Ítem: 10 Puntos)** El mecanismo de la reacción involucrado y las estructuras de resonancia se muestran a continuación. Por la formación del electrófilo, asignar **2 Puntos**; por cada estructura de resonancia correcta asignar **2 Puntos**.

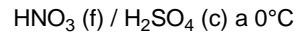


(c) **(Puntaje Parcial del Ítem: 12 Puntos).** (i) Los reactivos se indican a continuación. Asignar **2 Puntos** por cada reactivo correcto.

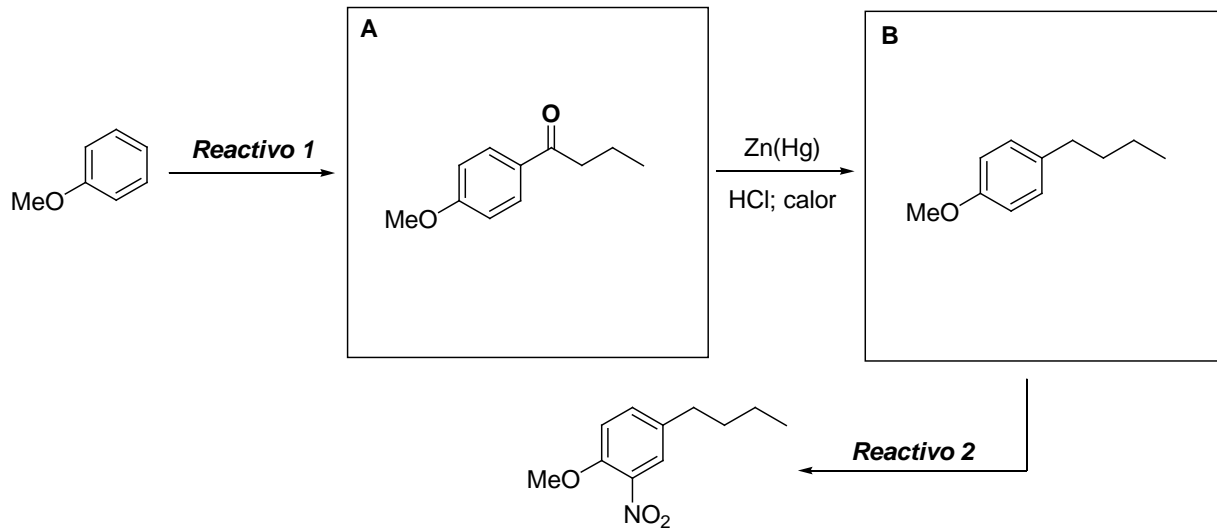
Reactivo 1



Reactivo 2



Las estructuras de los compuestos **A** y **B** se indican en el esquema. Por cada estructura correcta asignar **4 Puntos**.



Ejercicio 2. (Puntaje total: 25 Puntos).

(a) Puntaje total: 10 Puntos. Las respuestas se indican a continuación. Por cada respuesta correcta, asignar **2 Puntos**.

(i) El compuesto **B** es aromático por que es plano y verifica la regla de Hückel.

 I

(ii) El compuesto **C** es aromático pues es plano, verifica la regla de Hückel y los dobles enlaces están conjugados.

 C

(iii) Los compuestos **A** y **D** son aromáticos por que no importa la naturaleza de la carga.

 I

(iv) Solamente el compuesto **A** es aromático pues es el único que es plano y verifica la regla de Hückel.

 I

(v) Los compuesto **A** y **C** son aromáticos pues ambos compuestos son planos y verifican la regla de Hückel.

 C

(b) (i) Puntaje total: 2 Puntos. La respuesta correcta se indica a continuación. Asignar **2 Puntos**.

(1) Presenta un centro estereogénico.

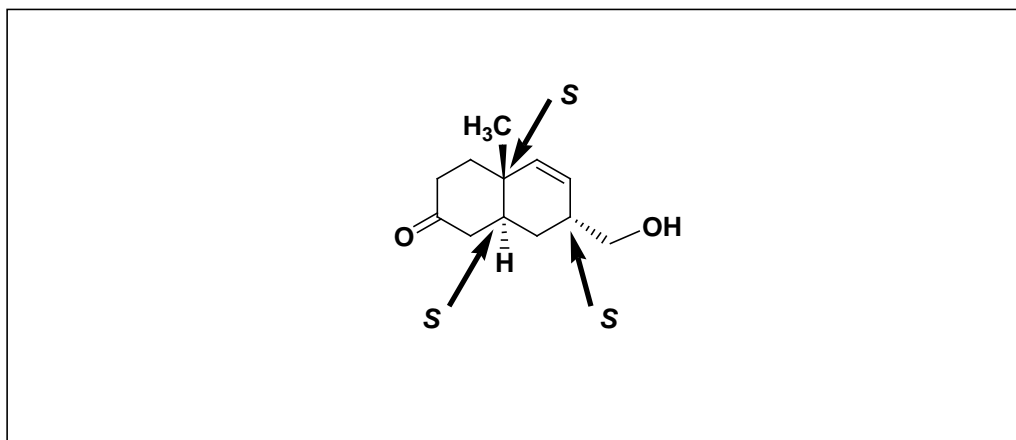
(2) Presenta cinco centros estereogénicos.

(3) Presenta tres centros estereogénicos.

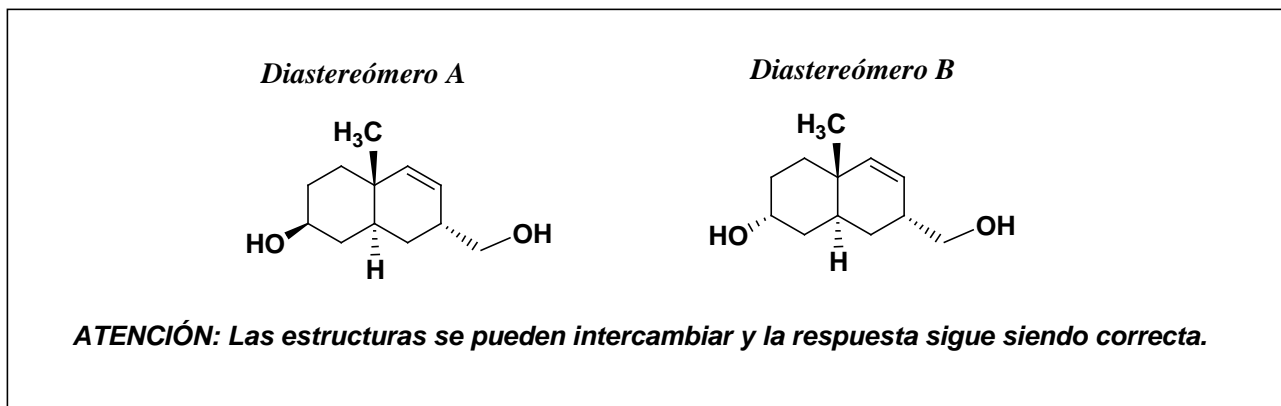
 X

(4) No presenta ningún centro estereogénico.

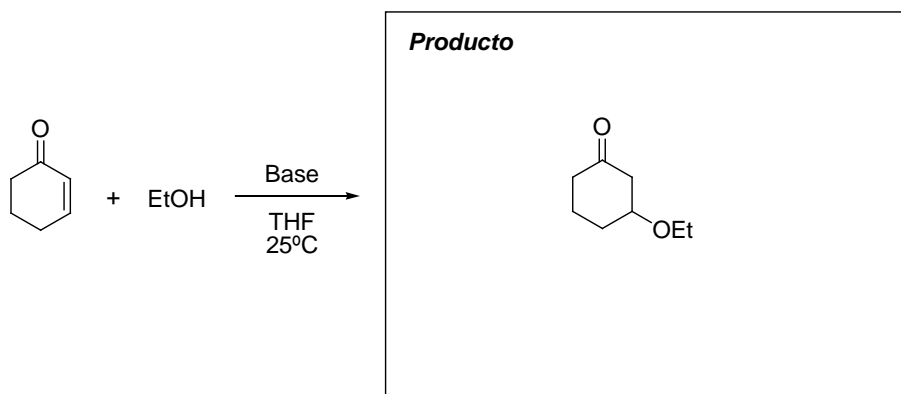
(ii) **Puntaje total: 3 Puntos.** En el recuadro se indican las configuraciones absolutas de todos los centros estereogénicos. Asignar **1 Punto** por cada correcta asignación de la configuración absoluta.



(iii) **Puntaje total: 6 Puntos.** Los diastereómeros se indican en el recuadro. Asignar **3 Puntos** por cada diastereómero correcto.



(c) **Puntaje total: 4 Puntos.** La estructura del producto se indica en el correspondiente recuadro. Asignar **4 Puntos** a la estructura correcta.



Ejercicio 3. Puntaje total: 44 Puntos.

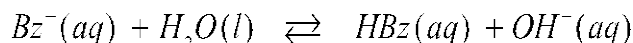
Parte A

(a) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos totales

Primero calculemos la concentración molar de NaBz en la solución:

$$[\text{NaBz}]_{\text{total}} = \frac{m_{\text{NaBz}} \times 1000 \text{ mL}}{M_{r,\text{NaBz}} \times 250 \text{ mL} \times L} = \frac{16 \text{ g} \times 1000 \text{ mL} \times \text{mol}}{144,1053 \text{ g} \times 250 \text{ mL} \times L} = 0,444 \text{ M}$$

Como la única especie con comportamiento ácido-base en solución es el Bz^- , entonces el pH estará dado por la siguiente reacción de hidrólisis:



Con una constante de equilibrio, $K_b = K_w / K_a = 1 \times 10^{-14} / 6,46 \times 10^{-5} = 1,55 \times 10^{-10}$. Dado que el Bz^- es una base muy débil, y se encuentra bastante concentrada en la solución (y se cumple que $K_b \times 1000$ es mucho menor que $[\text{NaBz}]_{\text{total}}$) entonces su hidrólisis será despreciable. Esto significa que $[\text{HBz}]_{\text{equilibrio}}$ es mucho menor que $[\text{Bz}^-]_{\text{equilibrio}}$, entonces la concentración de OH^- se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \times [\text{NaBz}]_{\text{total}}} = \sqrt{1,55 \times 10^{-10} \times 0,444} = 8,3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

(Donde $[\text{OH}^-] = [\text{HBz}]$ es efectivamente despreciable frente a $[\text{NaBz}]_{\text{total}}$)

Entonces, se obtiene que **pH = 8,92**.

(Aclaración: asignar la totalidad del puntaje del ítem si el estudiante obtuvo el valor correcto de pH a partir de la resolución de la expresión cuadrática que resulta de no despreciar $[\text{HBz}]$ frente a $[\text{Bz}^-]$).

(b) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos totales

Como se tiene una solución reguladora de pH = 5,00 basada en HBz y Bz^- , entonces:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a\text{HBz}} + \log\left(\frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}\right)$$

$$5,00 = 4,19 + \log\left(\frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}\right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Bz}^-] / [\text{HBz}] = 6,46$.

(c) Puntaje parcial del ítem: 13 puntos totales (ver distribución de puntajes por subitem)

i- Puntaje parcial del subitem: 3 puntos

Se desea que la solución reguladora tenga pH = 5,00 y $\beta = 0,056 \text{ M}$. Entonces, a partir de la expresión del poder regulador β se puede obtener directamente $[\text{buffer}]_{\text{total}}$, conociendo que $\beta = 0,056 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 10^{-9} \text{ M}$ y que $K_a = 1,55 \times 10^{-5}$.

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

$$0,056 \text{ M} = 2,303 \left(\frac{6,46 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5} \times [\text{buffer}]_{\text{total}}}{(6,46 \times 10^{-5} + 1 \times 10^{-5})^2} \right)$$

(donde en la expresión anterior se despreciaron $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$ en la suma dentro del paréntesis, pues sus valores son efectivamente despreciables frente al término que contiene K_a , $[\text{H}^+]$ y $[\text{buffer}]_{\text{total}}$).

Despejando se obtiene que $[\text{buffer}]_{\text{total}} = 0,209 \text{ M}$.

ii- Puntaje parcial del subitem: 4 puntos (2 puntos para cada concentración)

Del ítem anterior se conoce que $[buffer]_{total} = 0,209 \text{ M}$.

Además, también se sabe que a $\text{pH} = 5,00$ se cumple que $[Bz^-] / [HBz] = 6,46$. Por lo tanto: $[Bz^-] = 6,46 \times [HBz]$.

Entonces:

$$[buffer]_{total} = [HBz] + [Bz^-] = 0,209 \text{ M} = [HBz] + 6,46 \times [HBz] = 7,46 \times [HBz]$$

Despejando, se obtiene que $[HBz] = 0,028 \text{ M}$. Y como $[HBz] + [Bz^-] = 0,209 \text{ M}$, entonces $[Bz^-] = 0,181 \text{ M}$.

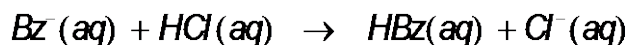
iii- Puntaje parcial del subitem: 6 puntos (3 puntos para cada volumen)

La única fuente de HBz y de Bz⁻ en la solución *buffer* de $\text{pH} = 5,00$ viene dada por la solución de NaBz de concentración total 0,500 M. Entonces, para conocer el volumen de NaBz 0,500 M que hay que agregar para preparar los 250,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$ y $\beta = 0,056 \text{ M}$ basta con plantear la dilución efectuada:

$$[buffer]_{total} = \frac{[NaBz]_{inicial} \times V_{NaBz}}{V_{buffer}} = \frac{0,500 \text{ M} \times V_{NaBz}}{250 \text{ mL}} = 0,209 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que $V_{NaBz} = 104,5 \text{ mL}$.

Luego, el HBz aparece en solución gracias al agregado de HCl, a partir de la siguiente reacción:



Por lo tanto, se cumple que $[HCl]_{agregado} = [HBz] = 0,028 \text{ M}$. De nuevo, planteando la dilución efectuada:

$$[HCl]_{agregado} = [HBz] = \frac{[HCl]_{inicial} \times V_{HCl}}{V_{buffer}} = \frac{1,0 \text{ M} \times V_{HCl}}{250 \text{ mL}} = 0,028 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 7 \text{ mL}$.

(d) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos totales (1 punto por el $\text{pH}_{inicial}$, 3 puntos por el pH_{final} y 1 punto por el ΔpH)

Se desea calcular el ΔpH luego del agregado de 5×10^{-3} moles de NaOH a 50,0 mL de una solución 0,350 M en HBz y 0,250 M en NaBz. Para calcular el ΔpH es necesario conocer tanto el $\text{pH}_{inicial}$ como el pH_{final} de la solución.

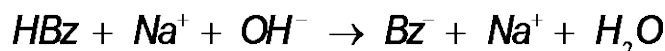
Para calcular $\text{pH}_{inicial}$ ya tenemos todos los datos, así que sale planteando la ecuación de Henderson:

$$\text{pH}_{inicial} = \text{p}K_{aHBz} + \log\left(\frac{[Bz^-]}{[HBz]}\right) = 4,19 + \log\left(\frac{0,250 \text{ M}}{0,350 \text{ M}}\right) = 4,04$$

Ahora debemos calcular el pH final luego de ese agregado de NaOH. Si se agregan 5×10^{-3} moles de NaOH sólido, entonces la concentración de NaOH agregada a los 50,00 mL de la solución reguladora será:

$$[NaOH]_{agregada} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL} \times L} = 0,100 \text{ M}$$

Luego, al agregar NaOH ocurrirá la siguiente reacción:



Entonces, las nuevas concentraciones de HBz y de Bz⁻ en el equilibrio serán:

$$[\text{HBz}]_{\text{final}} = 0,350 \text{ M} - [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,350 \text{ M} - 0,100 \text{ M} = 0,250 \text{ M}$$

$$[\text{Bz}^-]_{\text{final}} = 0,250 \text{ M} + [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,250 \text{ M} + 0,100 \text{ M} = 0,350 \text{ M}$$

Como puede verse, a pesar del agregado de NaOH se sigue teniendo una solución reguladora basada en HBz y Bz⁻.

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible hallar el pH final de la solución:

$$\text{pH}_{\text{final}} = \text{p}K_{a\text{HBz}} + \log\left(\frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}\right) = 4,19 + \log\left(\frac{0,350}{0,250}\right) = 4,34$$

De esta manera, $\Delta\text{pH} = + 0,3$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales

Si se agrega NaOH entonces el pH aumentará, dando como pH_{máximo} (para que el poder regulador β de la solución sea aceptable) será $\text{p}K_a + 1 = 5,19$. Este pH fija la relación $[\text{Bz}^-] / [\text{HBz}]$ que deberá tener la solución, como máximo, a partir de la ecuación de Henderson:

$$\text{pH}_{\text{máximo}} = 5,19 = \text{p}K_{a\text{HBz}} + \log\left(\frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}\right) = 4,19 + \log\left(\frac{[\text{Bz}^-]}{[\text{HBz}]}\right)$$

Despejando se obtiene que $[\text{Bz}^-] / [\text{HBz}] = 10$. Entonces $[\text{Bz}^-] = 10 \times [\text{HBz}]$.

Luego, las concentraciones de Bz⁻ y de HBz en dicha solución estarán dadas por las siguientes expresiones:

$$[\text{HBz}]_{\text{final}} = 0,350 \text{ M} - [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,350 \text{ M} - \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ L}}$$

$$[\text{Bz}^-]_{\text{final}} = 0,250 \text{ M} + [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,250 \text{ M} + \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ L}}$$

Además, se conoce que $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HBz}] + [\text{Bz}^-] = 0,350 \text{ M} + 0,250 \text{ M} = 0,600 \text{ M} = [\text{HBz}] + 10 [\text{HBz}] = 11 [\text{HBz}]$.

Despejando, se obtiene que $[\text{HBz}] = 0,0545 \text{ M}$.

Entonces, reemplazando por ejemplo en la expresión para $[\text{HBz}]_{\text{final}}$:

$$[\text{HBz}]_{\text{final}} = 0,350 \text{ M} - \frac{n_{\text{NaOH}}}{1 \text{ L}} = 0,0545 \text{ M}$$

Se obtiene que $n_{\text{NaOH}} = 0,2955 \text{ moles}$.

(f) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta. Restar 0,5 puntos si el estudiante marca con una X alguna de las opciones incorrectas)

i- Para una dada concentración de $[\text{buffer}]_{\text{total}}$, el máximo poder regulador β se obtiene cuando $\text{pH} = \text{p}K_a$.

X

ii- El poder regulador β de una solución donde se cumple que $[\text{HBz}] = 0,5 \times [\text{NaBz}]$ es siempre el mismo, independientemente de cual sea $[\text{buffer}]_{\text{total}}$.

iii- En la titulación ácido-base de una solución de $[\text{HBz}] = 0,500 \text{ M}$ con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH

X

agregado es la mitad del volumen de la solución de HBz.

iv- Si se parte de una solución de $[NaBz] = 0,500 M$ y se la lleva a $pH = 7,00$ mediante el agregado de HCl, se obtiene una solución con un buen poder regulador β .



Parte B

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos totales

Para poder decir cuál es la sal que precipita primero (Si $BaSO_4$ o $PbSO_4$) se puede calcular, por ejemplo, la concentración de sulfato mínima que deberá tener la solución para que comience a precipitar cada sal, es decir la concentración de sulfato para $[Ba^{2+}] = 1 \times 10^{-5} M$ y para $[Pb^{2+}] = 0,1 M$. Entonces:

$$K_{ps BaSO_4} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = 10^{-5} \times [SO_4^{2-}]$$

$$K_{ps PbSO_4} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = 0,1 \times [SO_4^{2-}]$$

Despejando, en cada caso, se obtiene que $[SO_4^{2-}]$ mínima para que empiece a precipitar $BaSO_4$ es $1,1 \times 10^{-5} M$ y que $[SO_4^{2-}]$ mínima para que empiece a precipitar $PbSO_4$ es $6,3 \times 10^{-6} M$. De esta manera, como se necesita una menor concentración de sulfato para que comience a precipitar $PbSO_4$, se deduce que **precipitará primero $PbSO_4$** .

(b) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos totales (1 punto por la concentración de SO_4^{2-} y 3 puntos por la de Ba^{2+})

Si precipitó el 10% del Pb^{2+} , entonces la concentración de Pb^{2+} en solución será el 90% de la concentración total de Pb^{2+} , es decir, $[Pb^{2+}] = 0,09 M$. Luego, como hay precipitado de $PbSO_4$, entonces se cumple su expresión de K_{ps} y de allí es posible obtener $[SO_4^{2-}]$:

$$K_{ps PbSO_4} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = 0,09 \times [SO_4^{2-}]$$

Despejando se obtiene que $[SO_4^{2-}] = 7 \times 10^{-6} M$. Como puede verse, esta concentración de sulfato es MENOR que la concentración mínima de sulfato que se necesita en solución para que comience a precipitar $BaSO_4$ ($1,1 \times 10^{-5} M$). Entonces, cuando precipitó el 10% del Pb^{2+} no precipitó nada de $BaSO_4$, por lo que la concentración de Ba^{2+} en solución será la que tiene inicialmente la solución.

Entonces, $[Ba^{2+}] = [Ba^{2+}]_{inicial} = 1,1 \times 10^{-5} M$.

(c) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos totales (3 puntos por cada concentración)

Para comenzar, conviene plantear los balances de masa del sistema:

$$[SO_4^{2-}]_{total} = 0,2 M = [SO_4^{2-}] + PbSO_4(s) + BaSO_4(s)$$

$$[Ba^{2+}]_{total} = 1 \times 10^{-5} M = [Ba^{2+}] + BaSO_4(s)$$

$$[Pb^{2+}]_{total} = 0,1 M = [Pb^{2+}] + PbSO_4(s)$$

Dado que la concentración de sulfato total alcanza para precipitar por completo a ambas sales y que, además, ambas son muy insolubles, se puede suponer que las concentraciones de Pb^{2+} y de Ba^{2+} en solución serán despreciables frente a sus respectivos precipitados. De esta manera $BaSO_4(s) = 1 \times 10^{-5} M$ y $PbSO_4(s) = 0,1 M$. Reemplazando en el balance de masa para el $[SO_4^{2-}]_{total}$ se obtiene que $[SO_4^{2-}]$ en solución es $0,1$

M. Como ambas sales están precipitadas entonces valen las expresiones de K_{ps} para ambas. De plantear cada una, es posible conocer la concentración de cada catión en solución:

$$K_{ps \text{ BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] \times 0,1$$

$$K_{ps \text{ PbSO}_4} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{SO}_4^{2-}] = 6,3 \times 10^{-7} = [\text{Pb}^{2+}] \times 0,1$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \times 10^{-9} \text{ M}$ y que $[\text{Pb}^{2+}] = 6,3 \times 10^{-6} \text{ M}$.