

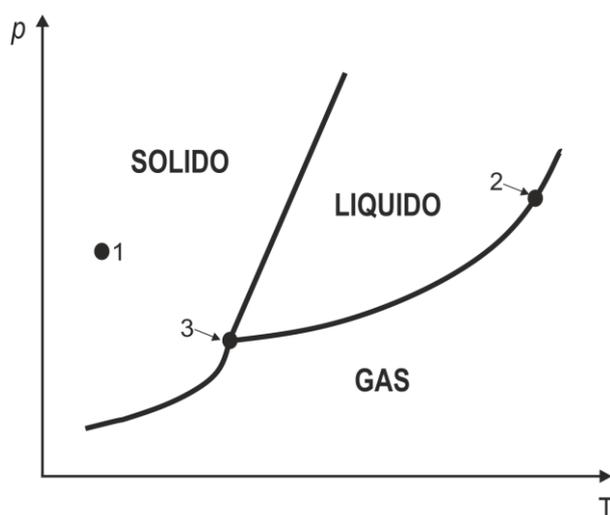


Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus razonamientos en los recuadros.

Ejercicio 1: Diagramas de Fases (35 Puntos, 79 Marcas)

Los Diagramas de Fases, son gráficos de p vs T en los que se representan las regiones de estabilidad termodinámica de las diferentes fases que posee una sustancia pura. Experimentalmente, pueden construirse colocando en un sistema cerrado una cierta cantidad de sustancia y sometiendo el sistema a diferentes condiciones de presión y temperatura, explorando de ese modo las transiciones de fase que sufre la muestra a lo largo del proceso.

Supongamos una sustancia **A** hipotética que posee únicamente 3 fases en todo el rango de (p, T) : una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. El diagrama de fases para **A** luce así:



Vamos a ejemplificar cómo se interpreta este diagrama analizando 3 puntos seleccionados que fueron marcados en el mismo:

1. En las condiciones de p y T del punto **1** la única fase termodinámicamente estable para la sustancia **A** es la sólida.
2. En las condiciones de p y T del punto **2** las fases líquida y gaseosa de la sustancia **A** coexisten. Se dice que hay equilibrio entre el líquido y su vapor.
3. En las condiciones de p y T del punto **3** las fases líquida, gaseosa y sólida de la sustancia **A** coexisten. La condición de estabilidad termodinámica implica el equilibrio de las 3 fases en simultáneo. Decimos que **3** representa un “punto triple” del diagrama de fases de **A**.

Ahora focalicemos en los motivos moleculares por los que **A** estabiliza las diferentes fases, respondiendo algunas preguntas:



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

(a) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 1 marcado en el diagrama y se aumenta la temperatura del sistema a presión constante, ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

ii. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, lo cual dificulta a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

iii. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura disminuye la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

iv. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a formar las interacciones intermoleculares presentes en la fase gaseosa y favorece la transición hacia ese estado.

(b) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 2 marcado en el diagrama y se aumenta la presión a temperatura constante ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase gaseosa. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.

ii. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.

iii. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más alejadas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

A presión atmosférica, el CO₂ solidifica por debajo de -78,5°C. En este estado, el CO₂(s) es conocido popularmente con el nombre de “hielo seco” y es usado, por ejemplo, para mantener la temperatura del helado dentro de los recipientes en los que el mismo es vendido.

La característica notable de esta sustancia, es que al aumentar su temperatura el mismo sublima en lugar de licuar, por lo que el helado no se moja conforme el hielo seco se calienta.

(f) ¿Cómo explicas este fenómeno? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **8 Marcas**

- | | | |
|-------------|--|-------------------------------------|
| <i>i.</i> | Esto se debe a que el CO ₂ (l) no existe. | <input type="checkbox"/> |
| <i>ii.</i> | Esto se debe a que la presión del punto triple es mayor a la atmosférica. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>iii.</i> | Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco es tan rápido que el sistema pasa directamente a fase gaseosa. | <input type="checkbox"/> |
| <i>iv.</i> | Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco se produce lentamente por lo que el sistema pasa directamente a fase gaseosa. | <input type="checkbox"/> |

Las curvas que describen los equilibrios entre una fase condensada y la fase gaseosa ($S \rightleftharpoons G$ o $L \rightleftharpoons G$) pueden describirse analíticamente a través de la ecuación de Clapeyron–Clausius:

$$\ln \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{cf}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Aquí, T_1 y T_2 corresponden a dos valores diferentes de temperatura y p_{T_1} y p_{T_2} son los valores de presión que se ubican en la curva de equilibrio correspondiente para cada temperatura. Por su parte, ΔH_{cf} corresponde al cambio de Entalpía asociado al proceso de Cambio de Fase (“*cf*”) analizado.

La validez de esta ecuación requiere suponer que **a-** la fase gaseosa se comporta idealmente, **b-** el volumen de la fase condensada (sólida o líquida) es despreciable respecto al volumen de la fase gaseosa (o sea que la fase condensada es mucho más densa que la fase gaseosa), y **c-** el valor de ΔH_{cf} es independiente de la temperatura. A lo largo de este ejercicio, consideraremos válidas todas estas suposiciones.

Por su parte, los equilibrios entre fases condensadas (por ejemplo $S \rightleftharpoons L$) suelen estar definidos por rectas, cuyas pendientes adoptan un valor de $\frac{\Delta S_{cf}}{\Delta V_{cf}} = \frac{S_{fase_2} - S_{fase_1}}{V_{fase_2} - V_{fase_1}}$. Aquí, S_{fase_1} y V_{fase_1} se refieren a la entropía y al volumen ocupado por una dada fase.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

(g) Determina la entalpía de sublimación del CO₂, ΔH_{sub}(CO₂). Recuerda que se te fue provisto su diagrama de fases.

El proceso que se pide analizar es un equilibrio entre fase condensada y fase gaseosa, por lo que la ecuación a usar es CC. (3 Marcas Parciales)

Mirando el diagrama debo buscar dos puntos de la curva S-G para usar la ecuación de CC.

Usaré (-78,5°C; 1 atm) y (-56,7°C; 5,2 atm)

$$\ln \frac{5,2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = - \frac{\Delta H_{cf}}{8,314 \text{ J/K.mol}} \left(\frac{1}{(-56,7 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(-78,5 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{cf} = 26,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

15 Marcas Totales. 5 Marcas Parciales por usar CC, 5 Marcas por elegir bien lo dos puntos del diagrama, y 5 M por resolver y hallar ΔH

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{CO}_2) = \underline{\quad 26,49 \quad} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(h) ¿Por qué la recta que describe el equilibrio S ⇌ L para el CO₂ posee pendiente positiva? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **8 Marcas**

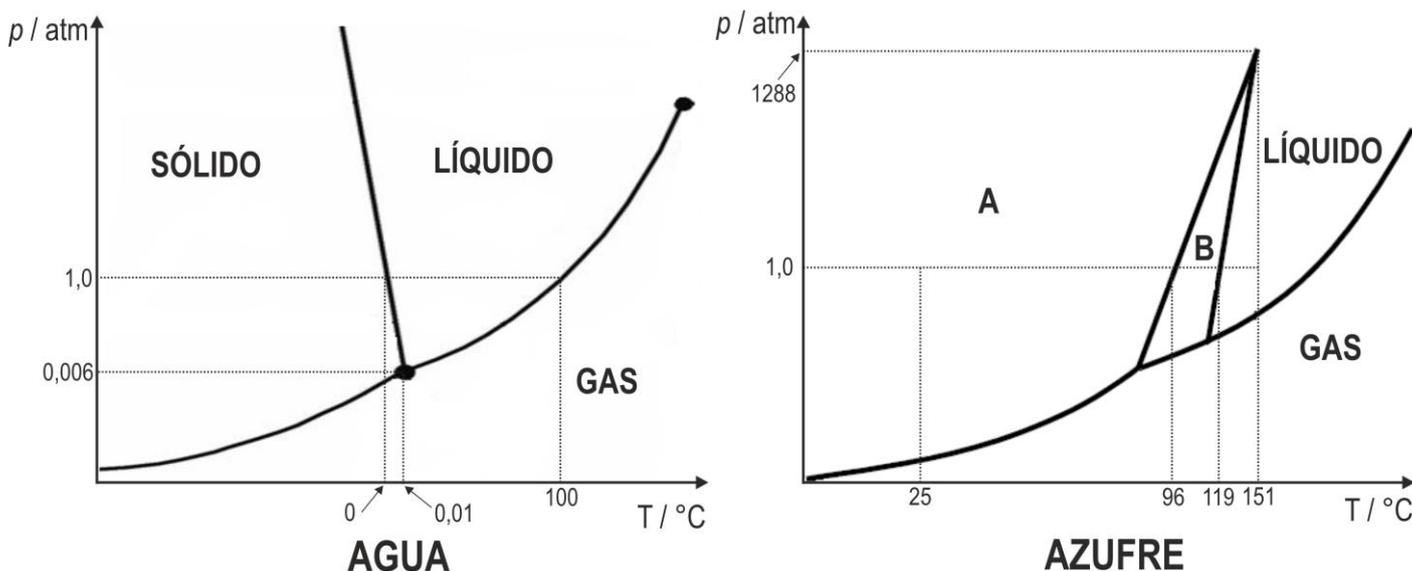
- i. Porque el sólido es más denso que el líquido y a su vez S_{sólido} < S_{líquido}.
- ii. Porque el líquido es más denso que el sólido y a su vez S_{sólido} < S_{líquido}.
- iii. Porque la transición S → L se favorece al aumentar la temperatura ya que S_{sólido} < S_{líquido}.
- iv. Porque la transición S → L se favorece al disminuir la temperatura ya que S_{sólido} < S_{líquido}.

| |
|---|
| X |
| |
| |
| |



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

La figura que se presenta a continuación muestra los diagramas de fases para el agua (izquierda) y el azufre (derecha).



- (i) Las ollas a presión operan a 2,0 atm. ¿A qué temperatura hierve el agua dentro de las mismas? Dato: $\Delta H_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En primer lugar, el equilibrio a analizar es L-G.

Como tengo el valor de $\Delta H_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O})$, sólo necesito un punto de la curva para sacar otro empleando CC.
Usaré (100°C, 1 atm)

$$\ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = - \frac{43660 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{(100 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

$$T_2 = 392,48 \text{ K} = 119,33^\circ \text{C}$$

12 Marcas Totales. 5 marcas usar CC, 2 marcas elegir el punto de la curva, 5 Marcas resolver.

$$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}, 2 \text{ atm}) = \underline{\quad 119,33 \quad} ^\circ \text{C}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

El diagrama de fases del azufre muestra una característica novedosa: dicho sistema presenta dos fases sólidas diferentes (en el diagrama están marcadas como **A** y **B**). Es importante tener presente que si bien los estados de agregación de la materia son esencialmente 3 (sólido, líquido y gaseoso), cada uno de estos estados pueden presentarse en forma de diferentes fases, estables en condiciones de (p, T) específicas. Por ejemplo, dentro del estado de agregación sólido, el carbono presenta dos posibles fases muy conocidas: el carbono diamante y el carbono grafito.

Las fases sólidas del azufre se denominan “azufre ortorrómbico” y “azufre monoclinico”. La tabla siguiente muestra algunos parámetros termodinámicos de dichas fases:

| Fase | S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) | \bar{V} ($cm^3.mol^{-1}$) |
|--------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Ortorrómbico | 30,0 | 17,20 |
| Monoclinico | 30,8 | 17,65 |

(j) Observando el diagrama de fases del azufre, ¿a qué fase sólida corresponden **A** y **B**? Marca con una cruz la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

- i. **A** = Azufre Monoclinico ; **B** = Azufre Ortorrómbico
- ii. **A** = Azufre Ortorrómbico ; **B** = Azufre Monoclinico
- iii. Con la información brindada en la tabla no puede determinarse.
- iv. Ambas fases son ortorrómbicas

| |
|---|
| |
| X |
| |
| |

(k) ¿Por qué crees que la recta que describe el proceso de fusión del agua posee pendiente negativa? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **6 Marcas**

- i. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} > \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- ii. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} < \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- iii. Porque para el agua $S_{sólido} > S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.
- iv. Porque para el agua $S_{sólido} < S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.



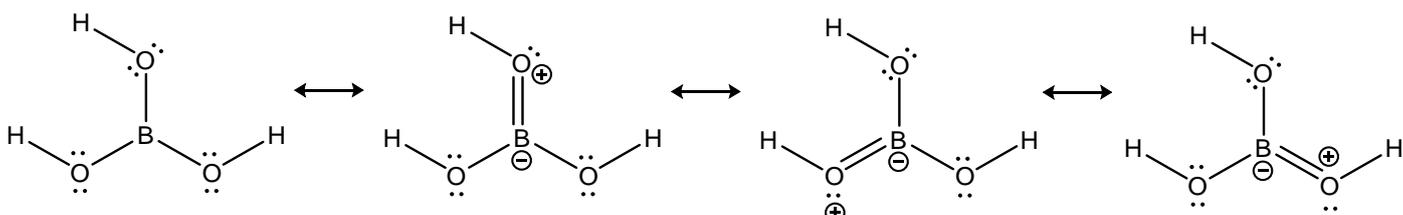
Ejercicio 2: Guarda con los Boruros (25 Puntos, 82 Marcas)

La principal fuente natural de boro es el bórax, un oxo-hidroxo de boro hidratado, cuya fórmula es $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

(a) Indica el estado de oxidación promedio de los átomos de boro en el bórax. No olvides indicar el signo. **5 Marcas**

Estado de oxidación promedio del Boro = 3

La química del boro suele girar en torno a su deficiencia de electrones: al tener sólo 3 electrones de valencia, completar el octeto es casi una epopeya para este elemento. A modo de ejemplificar este fenómeno, las 4 estructuras de Lewis más representativas del ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, son las siguientes:



Uno tendería a descartar la primer estructura debido a que el boro no completa el octeto en la misma, pero al observar detalladamente las 3 estructuras que presentan enlaces múltiples se encuentra un problema grave: los átomos de oxígeno terminan con cargas formales positivas.

De este modo, es muy común describir los sistemas químicos que contienen átomos de boro empleando estructuras con enlaces simples en las que el boro no completa el octeto (estructuras de 6 electrones sobre el boro). Estas estructuras ganan peso en la medida que los enlaces múltiples con que se lograría completar el octeto coloquen cargas formales sobre los átomos periféricos que desestabilicen a los mismos.

Con esto en mente, es importante tener presente que TANTO las estructuras que dejan 6 electrones para el boro, como aquellas que completan su octeto pero colocan cargas formales inestables sobre los átomos periféricos TIENEN un peso apreciable sobre la descripción acabada del enlace químico en estos sistemas.

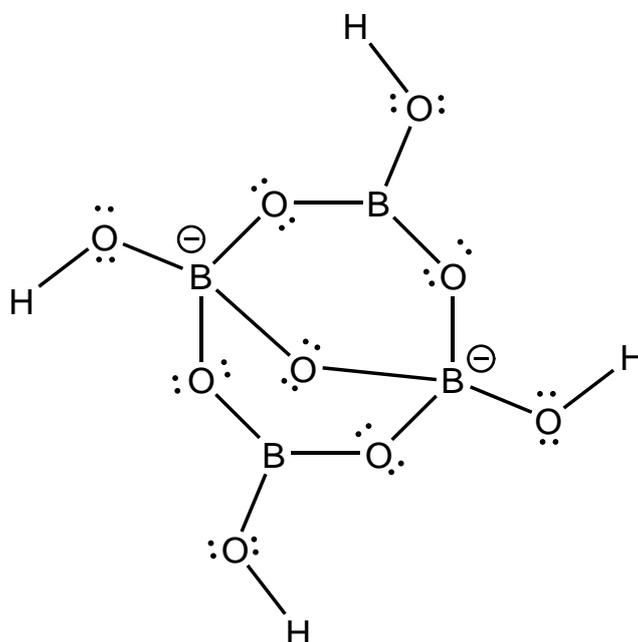


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

El anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ puede describirse como un sistema covalente en el cual los 4 átomos de boro pueden separarse en dos grupos:

- Dos de los átomos de boro presentan una geometría local plana triangular e idéntico entorno químico entre sí.
- Los otros dos átomos de boro presentan una geometría local tetraédrica e idéntico entorno químico entre sí.

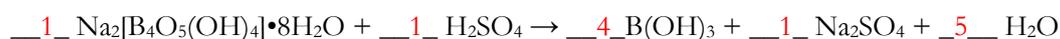
(b) Describe una estructura posible para el anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ empleando estructuras de Lewis. En caso de que el sistema presente estructuras resonantes, es suficiente con que dibujes una sola de ellas en la medida que sea razonable.



Estructuras resonantes en la que los átomos de boro trigonales poseen dobles enlaces con los oxígenos (para completar sus octetos) aledaños son aceptables.
Cualquier otra estructura que cumpla con la estequiometría y la consigna, es razonable.

10 Marcos. 5 Marcos que la conectividad sea correcta y 5 Marcos el llenado de electrones (Lewis)

El primer paso en la extracción de boro del bórax es su conversión en ácido bórico y posteriormente en el óxido, tal y como se describe en las siguientes ecuaciones:



(c) Balancea las ecuaciones anteriores colocando los coeficientes estequiométricos correspondientes. Si un coeficiente vale "1", escribe explícitamente dicho número. **8 Marcos.** (5 M primer ecuación, 3 M segunda ecuación)

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

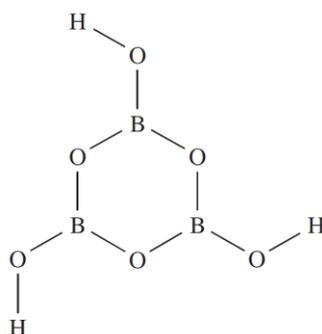
En caso de que se coloque B_2O_3 fundido en presencia de vapor de agua a 1280K, se genera rápidamente el ácido metabórico, $B_3O_3(OH)_3$, un líquido transparente.

- (d) Describe la obtención de ácido meta-bórico a partir de óxido de boro y agua a altas temperaturas empleando ecuaciones químicas balanceadas.



8 Marcas.

La conectividad de los átomos en el ácido meta-bórico se presenta a continuación:



- (e) Describe la estructura electrónica del ácido meta-bórico empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Para eso, completa la siguiente tabla con la información solicitada. En caso de que un átomo no hibridice, escribe "NO". A su vez, para resolver este ítem, considera que la estructura más importante para esta especie es la que no completa los octetos de los átomos de boro (estructuras de 6 electrones sobre el boro). **7 Marcas Totales. 1 M cada ítem**

Teoría de Enlace de Valencia

Hibridización de los átomos de boro: sp²

Hibridización de los átomos de oxígeno puente B-O-B: sp³

Hibridización de los átomos de oxígenos de grupos B-O-H: sp³

Hibridización de los átomos de hidrógeno: NO

Descripción del enlace B-O (con oxígeno puente B-O-B)*: σ(sp²-sp³)

Descripción del enlace B-O (con oxígeno de grupo B-O-H)*: σ(sp²-sp³)

Descripción del enlace O-H*: σ(sp³-s)

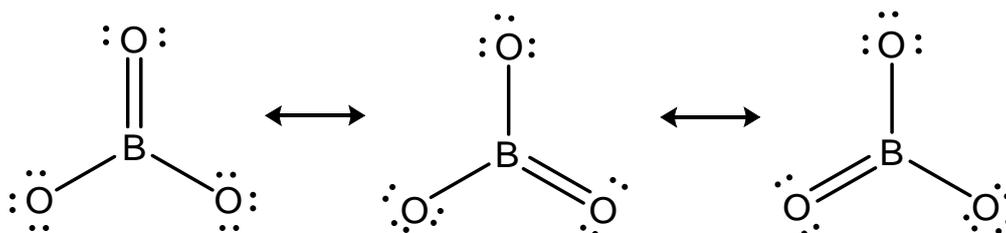
* Se entiende por descripción del enlace el indicar el tipo de enlace (σ/π) y los orbitales atómicos involucrados en el mismo



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

Tanto en solución como dentro de distintos minerales pueden obtenerse una gran cantidad de oxoaniones de boro de diferente molecularidad.

(f) Describe la estructura del anión $[\text{BO}_3]^{3-}$ empleando estructuras de Lewis.



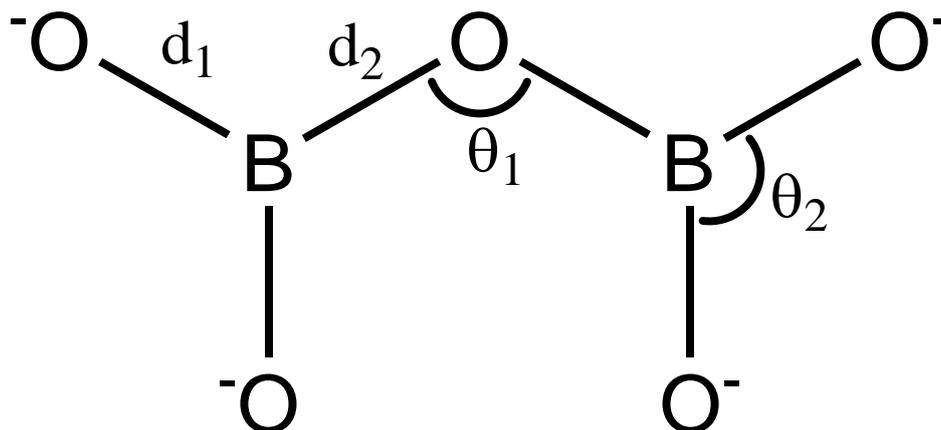
9 Marcos. 3 Marcos cada resonante.

Nota Importante: aquí está mal darle peso a la estructura que no completa el octeto (todos enlaces simples), porque la formación de los enlaces múltiples NO genera cargas formales positivas sobre los oxígenos.

Estas estructuras son las que más contribuyen al enlace.

Restar 5 Marcos si coloca la estructura con todos enlaces simples.

(g) Dentro del recuadro que se presenta a continuación, está dibujada la conectividad de la especie $[\text{B}_2\text{O}_5]^+$. En esta estructura, hay enlaces de 1,36 Å y 1,48 Å. Indica a qué enlace corresponde cada longitud, y estima también los ángulos de enlace solicitados empleando el marco teórico que consideres adecuado.



10 Marcos Totales. 2 Marcos cada respuesta

Valores Numéricos:

$$d_1 = \underline{1,36} \text{ \AA} ; d_2 = \underline{1,48} \text{ \AA} ; \theta_1 \approx \underline{109} \text{ }^\circ ; \theta_2 \approx \underline{120} \text{ }^\circ$$

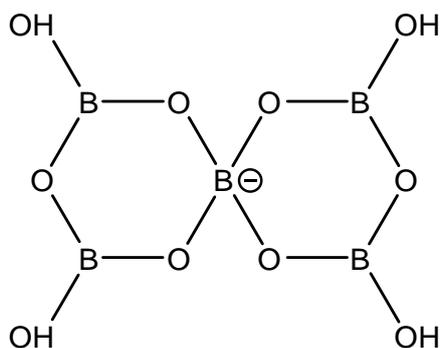
Marco Teórico Empleado para estimar $\theta_i = \underline{\text{TREPEV}}$

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

- (h) Propone una estructura de conectividad razonable para el oxoanión $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$. Ten en cuenta que en la misma, 4 átomos de boro están en un entorno plano triangular y el quinto está en un entorno tetraédrico.



Esta es la estructura correcta. Se me ocurren varias que cumplen lo solicitado. Cualquiera que cumpla tendrá todo el puntaje.

10 Marcas

Por reacción de ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3$) con peróxido de sodio (Na_2O_2) en medio básico se genera el perborato sódico, sustancia que posee una masa molar de $199,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que está compuesta únicamente por B, H, O y Na en los siguientes porcentajes:

| %H | %O | %Na | %B |
|-------|--------|--------|--------|
| 2,019 | 64,116 | 23,033 | 10,832 |



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

- (i) Determina la fórmula molecular del perborato de sodio, describe la reacción de obtención del mismo descrita anteriormente, y propone una estructura de conectividad razonable para el anión perborato.

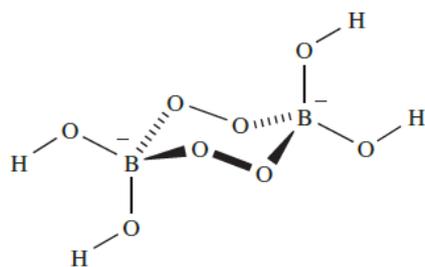
Fórmula Molecular del perborato sódico:



Reacción de formación de perborato sódico a partir de B(OH)₃ y Na₂O₂ (medio básico)



Conectividad de los átomos dentro del anión perborato:



Este es el “ítem boya” del examen. Está para pescar al Oro 1.

15 Marcas totales. 5 Marcas fórmula, 5 Marcas ecuación, 5 Marcas Conectividad.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

Ejercicio 3: Empezando de cero... (25 Puntos, 74 Marcas)

Dr. Stone (ドクターストーン) es un manga del tipo Shōnen escrito por Riichiro Inagaki, cuya adaptación animada se estrenó a principios de este año cosechando un éxito impresionante en todo el mundo.

La trama de la serie involucra la súbita transformación en estatuas de piedra de toda la humanidad luego de que un fuerte resplandor cubrió el cielo.

3700 años después de este evento, el protagonista de la serie, Senku, despierta de su encierro y nota que es el único ser humano no petrificado en toda la tierra.

Antes del cataclismo, Senku es presentado como un adolescente de unos 17 años apasionado por la ciencia en general y la química en particular. Una vez librado de la petrificación, empieza a trabajar activamente en los siguientes proyectos:



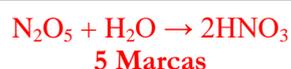
1. Re-desarrollar la ciencia en el mundo, teniendo en cuenta que toda la tecnología fue destruida y sepultada por 3700 años de ausencia de la humanidad.
2. Descubrir qué secuencia de eventos lo liberó de la petrificación, para conseguir desarrollar un método para liberar a otras personas (necesitará mano de obra para avanzar sobre el ítem 1)

Luego de 6 meses de intenso estudio, Senku descubre que uno de los reactivos claves en la fórmula usada para revertir la petrificación es el ácido nítrico.

Antes de ser liberado, su cuerpo petrificado estaba ubicado en las proximidades de una caverna plagada de murciélagos. En el año 1900, el geólogo William H. Hess encontró que tanto las paredes como el agua presentes en este tipo de cavernas poseían un elevado contenido de ácido nítrico y nitratos, y adjudicó su presencia al excremento de los murciélagos.

Más adelante se descubrió que dicho excremento es metabolizado por bacterias nitrificantes que terminaban generando anhídrido nítrico, N_2O_5 . En última instancia, la humedad que permea en las cavernas termina disolviendo este material, generando el ácido.

(a) Describe la formación de ácido nítrico a partir de anhídrido nítrico y agua.



Se cuantificó el ácido nítrico presente en una muestra de agua tomada en las proximidades de una caverna mediante una titulación ácido-base empleando NaOH como titulante.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

- (b) A 5,00 mL de muestra se le agregó agua destilada hasta un volumen total de 100,00 mL y posteriormente 15,00 mL de esa solución se titularon con NaOH 0,5 M empleando 13,45 mL hasta alcanzar el punto final. Determina la concentración de ácido nítrico en la muestra de agua original. Asume que es el único ácido presente en el sistema.

A partir de la titulación se obtiene la concentración de ácido nítrico en la muestra diluída:

$$C_{ac} \times V_{ac} = C_{base} \times V_{base}$$
$$C_{acido} = (13,45 \text{ mL}) \times (0,5 \text{ M}) / (15,00 \text{ mL}) = 0,448 \text{ M}$$

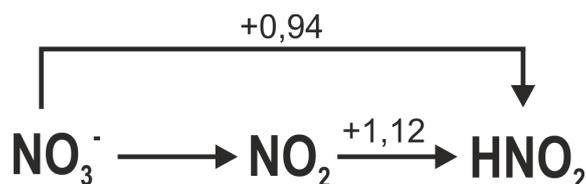
Esta muestra diluida se preparó diluyendo 5,00 mL de la muestra original en 100,00 mL de agua, por lo que la concentración de la muestra original vale

$$C_{ac}^{\circ} = (0,448 \text{ M}) \times (100,00 \text{ mL}) / (5,00 \text{ mL}) = 8,96 \text{ M}$$

10 Marcas totales. 5 Marcas cada cálculo (titulación y dilusión)

$$[\text{HNO}_3] = \underline{\quad 8,96 \quad} \text{ M}$$

En la serie, Senku descubre la identidad de esta especie debido a que por contacto con la piel deja una marca amarillenta. Este fenómeno es característico del HNO_3 , el cual es capaz de oxidar la materia orgánica reduciéndose a NO_2 , especie de color marrón/amarillento. A continuación se presenta un diagrama de Latimer para el N, determinado a $\text{pH}=0$.





29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

(c) Determina el potencial de reducción de la cupla $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ en el agua de la caverna. Asume que $p(\text{NO}_2) = 0,2$ atm. Si no pudiste calcular el ítem anterior, asume que $[\text{HNO}_3] = 10,00$ M.

En primer lugar, necesito el potencial de la cupla $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$. Lo obtengo a partir del Latimer:



Construyo (3) = (2) - (1):



Finalmente, $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = \Delta G^\circ_3/1F = 0,76 \text{ V}$

El potencial solicitado no es el potencial estándar si no el potencial de la cupla en las condiciones de concentraciones del agua de la caverna, por lo que se debe usar Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{NO}_3^-]} \right) = 0,76 - \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{0,2}{[8,96]^2 [8,96]} \right) = 0,97\text{V}$$

15 Marcas totales. 10 Marcas calcular el E° , 5 Marcas calcular E

$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = \underline{\quad 0,97 \quad} \text{ V}$$

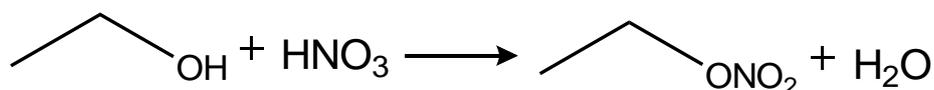
Luego de mucho estudio y experimentación, la fórmula para revertir la petrificación es descubierta: una mezcla de ácido nítrico y etanol. Esta mezcla (conocida como Nital), es muy usada a nivel industrial para remover el óxido de superficies metálicas.





29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

Dentro de la mezcla, la especie predominante que se forma es el nitrato de etilo, una sustancia altamente explosiva:



A 25°C, se midió la velocidad inicial de formación de nitrato de etilo, empleando diferentes concentraciones de etanol (EtOH) y ácido nítrico (HNO₃):

| Exp. | Conc. inicial (M) | | Velocidad inicial de formación de C ₂ H ₅ NO ₃ (M.s ⁻¹) |
|------|-------------------|------------------|--|
| | EtOH | HNO ₃ | |
| 1 | 1,0 | 0,5 | 1,44×10 ⁻⁴ |
| 2 | 1,5 | 0,5 | 2,17×10 ⁻⁴ |
| 3 | 2,0 | 1,0 | 1,15×10 ⁻³ |

(d) Determina el orden de reacción en HNO₃ y EtOH.

Comparando experimentos de a pares, deben llegar a que el orden en EtOH es 1 y el orden en HNO₃ es 2.

Mirar cada razonamiento puntual. Sacarlo por inspección visual de la tabla también está bien, aunque se espera que expliquen su razonamiento.

10 Marcas totales. 5 Marcas cada orden.

Orden en HNO₃ = 2 Orden en EtOH = 1

(e) Calcula la constante de velocidad a 25°C. No olvides indicar las unidades de la misma. Si no pudiste resolver el ítem anterior, supón que la reacción es de orden 1 en cada reactivo.

A partir de cualquier experimento llegarán a la misma constante

$$v_0 = k[\text{HNO}_3]_0^2[\text{EtOH}]_0^1$$

A partir del experimento 1:

$$\frac{v_0}{[\text{HNO}_3]_0^2[\text{EtOH}]_0^1} = \frac{0,000144\text{M}\cdot\text{s}^{-1}}{[0,5\text{M}]^2[1\text{M}]^1} = k = 5,78 \times 10^{-4} \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

6 Marcas. Restamos 2 marcas por no colocar unidades o ponerlas incorrectamente.

$$k = \underline{\underline{5,78 \times 10^{-4} \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}}}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

En busca de despetrificar a una persona, se preparó Nital empleando HNO_3 concentrado (16 M) y una pequeña cantidad de alcohol, de tal modo que mezcla resultó 0,01 M en EtOH inicialmente. Para que el Nital sea efectivo en el proceso de despetrificación, se necesita que las soluciones contengan como mínimo una concentración de nitrato de etilo de 6×10^{-3} M.

- (f) ¿Cuánto tiempo debe esperarse antes de usar la solución de Nital para despetrificar una estatua? Ayuda: Teniendo en cuenta que $[\text{HNO}_3]_0 \gg [\text{EtOH}]_0$, es razonable suponer que la concentración de ácido nítrico no se modifica apreciablemente a lo largo del tiempo, por lo que puedes considerar $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{HNO}_3]_t = 16$ M. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que el orden en ambos reactivos es 1 y que $k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Si la concentración de HNO_3 no se modifica en el tiempo por ser tan elevada, la ecuación de velocidad se reduce a un pseudo-primer orden en etanol:

$$v_0 = k[\text{HNO}_3]^2[\text{EtOH}]^1 = k'[\text{EtOH}]^1$$
$$\text{Con } k' = k[\text{HNO}_3]^2 = (5,78 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}) \times (16 \text{ M})^2 = 0,1478 \text{ s}^{-1}$$

El sistema se comporta como un orden 1 en EtOH por lo que se puede utilizar la ecuación de la dependencia temporal de la concentración de una especie que decae como un orden 1 para obtener la respuesta.

Por supuesto, formar 6×10^{-3} M de nitrato de etilo, se deben descomponer 6×10^{-3} M de EtOH por lo que la concentración de EtOH remanente debe ser 4×10^{-3} M:

$$[\text{EtOH}]_t = [\text{EtOH}]_0 \exp(-k't) \Rightarrow t = -\frac{\ln\left(\frac{[\text{EtOH}]_t}{[\text{EtOH}]_0}\right)}{k'} = \frac{\ln\left(\frac{4 \times 10^{-3} \text{ M}}{1 \times 10^{-2} \text{ M}}\right)}{0,1478 \text{ s}^{-1}} = 6,2 \text{ s}$$

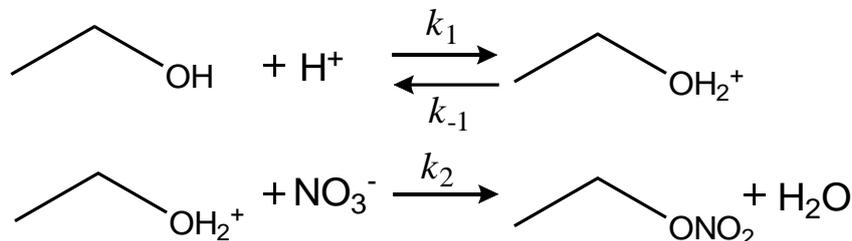
12 Marcas totales. 6 Marcas por darse cuenta de que es lo mismo que un problema de un solo reactivo que decae como orden 1. 6 marcas por resolver.

$$t = \underline{\quad 6,2 \quad} \text{ s}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

En busca de entender a nivel molecular la reacción anterior, se propuso el siguiente mecanismo de reacción:



(g) Resuelve el mecanismo propuesto y obtén la Ley de velocidad asociada al mismo.

En primer lugar, hay que definir la velocidad del proceso de manera axiomática:

Opción 1: Como el consumo neto de reactivo (EtOH)

$$v = v_1 - v_{-1}$$

Opción 2: Como la producción neta de producto (C₂H₅NO₃)

$$v = v_2$$

La opción 2 es más corta así que usaré esa para resolver (DEBE dar lo mismo).

$$v = v_2 = k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-]$$

No conozco la concentración del intermediario EtOH₂⁺, por lo que se puede plantear EE para dicha especie:

$v_2 + v_{-1} = v_1$ Notar que este resultado se obtiene también igualando las dos opciones de definición de la velocidad, por lo que EE no es una hipótesis o una suposición, es un hecho.

$$\text{Entonces, } k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-] + k_{-1}[\text{EtOH}_2^+] = k_1[\text{EtOH}][\text{H}^+]$$

$$\text{Con lo que } [\text{EtOH}_2^+] = \frac{k_1[\text{EtOH}][\text{H}^+]}{k_2[\text{NO}_3^-] + k_{-1}}$$

$$\text{Finalmente, } v = v_2 = k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}_3^-][\text{EtOH}][\text{H}^+]}{k_2[\text{NO}_3^-] + k_{-1}}$$

3 Marcas definir axiomáticamente la velocidad como alguna de las dos opciones.

4 Marcas expresar la concentración del intermediario a partir de los reactivos (EE)

4 Marcas resolver el mecanismo y hallar la velocidad.

10 Marcas Totales



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

- (h) Comenta brevemente si en alguna condición el mecanismo anterior es consistente con lo hallado experimentalmente. En caso de que no hayas podido resolver el ítem anterior, supón que la expresión para la velocidad hallada para el mecanismo propuesto es la siguiente $v = \frac{k_2^2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_1 [NO_3^-] + k_{-1}}$, y que experimentalmente el orden hallado para cada reactivo es 1.

Experimentalmente la reacción es de orden 2 en HNO_3 y de orden 1 en $EtOH$. En caso de que se trabaje en condiciones tales que $k_2 [NO_3^-] \ll k_{-1}$, la expresión puede reescribirse de la siguiente manera:

$$v = \frac{k_1 k_2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_2 [NO_3^-] + k_{-1}} = \frac{k_1 k_2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_{-1}} = \frac{k_1 k_2 [HNO_3]^2 [EtOH]}{k_{-1}}$$

El último paso se deduce teniendo en cuenta que la concentración de HNO_3 es tan alta (en todos los experimentos de este ejercicio) que se puede asegurar sin problemas que $[H^+] = [NO_3^-] = [HNO_3]$

6 Marcas





Ejercicio 4: Un último tirón (15 Puntos, 50 Marcas)

En el tratamiento de sistemas acuosos naturales es común analizar la llamada “alcalinidad” del agua. Dicha magnitud, representa la capacidad del agua de aceptar iones H^+ .

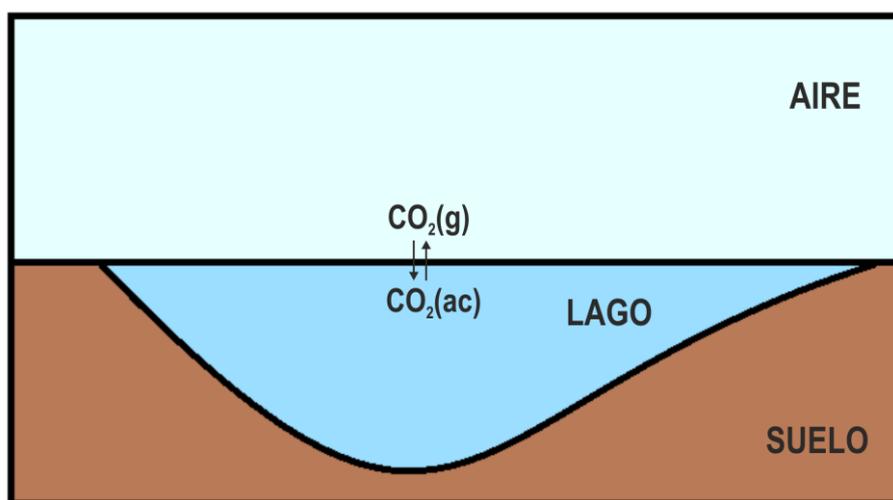
Generalmente, las especies básicas responsables de la alcalinidad en el agua son HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- . En estas condiciones, la ecuación completa para la alcalinidad puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

La contribución que genera cada una de las especies a la alcalinidad depende, entre otros factores, del pH del sistema de estudio. Aún las especies que no son explícitamente H^+ u OH^- están vinculadas a otras especies químicas a través de equilibrios que involucran protones:

| Equilibrio | Constante Termodinámica |
|--|-------------------------------------|
| $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(ac)$ | $K_H = 3,44 \times 10^{-2}$ |
| $CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$ | $K_{H_2CO_3} = 2,00 \times 10^{-3}$ |
| $H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H^+(ac)$ | $K_{a1} = 2,23 \times 10^{-4}$ |
| $HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac)$ | $K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11}$ |
| $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$ | $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ |

Imaginemos que el sistema natural de interés es un lago. La atmósfera ($p = 1 \text{ atm}$) que se encuentra en contacto con el mismo posee un 0,036% de CO_2 (en moles), y representa un reservorio **inagotable** de CO_2 (es un sistema abierto).





29ª Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

(a) Son muchas las variables que pueden modificar el pH del lago. ¿Qué especies de carbono no modificarán su concentración por efecto del pH? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **10 Marcas totales. 5 Marcas cada correcta. -5 Marcas cada incorrecta. Puntaje mínimo 0 Marcas**

i. $\text{CO}_2(\text{ac})$

ii. $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$

iii. $\text{HCO}_3^-(\text{ac})$

iv. $\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$

(b) Calcula la concentración de $\text{CO}_2(\text{ac})$ presente en el lago.

La atmósfera posee un 0,036% de CO_2 en moles, por lo que $p_{\text{CO}_2} = 3,6 \times 10^{-4}$ atm

Empleando la ecuación del equilibrio $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac})$ se obtiene fácilmente la concentración de CO_2 .

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2]}{p_{\text{CO}_2}} \Rightarrow [\text{CO}_2] = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} = 3,44 \times 10^{-2} \times 3,6 \times 10^{-4} = 1,23 \times 10^{-5} \text{ M}$$

10 Marcas Totales. 5 Marcas calcular la presión parcial de CO_2 y 5 Marcas calcular la concentración

$$[\text{CO}_2(\text{ac})] = \underline{\underline{1,23 \times 10^{-5}}} \text{ M}$$

(c) Calcula la relación de concentraciones entre las especies $[\text{H}_2\text{CO}_3]:[\text{HCO}_3^-]$ y $[\text{HCO}_3^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$ si el pH del lago es 7.

Si tengo el pH del lago fijado en 7, puedo calcular la relación entre las concentraciones solicitadas directamente de las constantes de equilibrio:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-7}}{2,23 \times 10^{-4}} = 4,48 \times 10^{-4}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \Rightarrow \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{10^{-7}}{4,69 \times 10^{-11}} = 2,13 \times 10^3$$

10 Marcas Totales. 5 Marcas cada respuesta.

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \underline{\underline{4,48 \times 10^{-4}}}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \underline{\underline{2,13 \times 10^3}}$$



29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

La solubilidad total del CO_2 se define mediante la siguiente ecuación:

$$s = [\text{CO}_2(\text{ac})] + [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})] + [\text{HCO}_3^-(\text{ac})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})]$$

- (d) Calcula la solubilidad del CO_2 en el lago analizado. Para realizar los cálculos, asume que $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$. Si no pudiste calcular el ítem (b), asume que $[\text{CO}_2(\text{ac})] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$

La concentración de CO_2 no depende del pH y fue calculada anteriormente como $1,23 \times 10^{-5} \text{ M}$.

La concentración de H_2CO_3 tampoco depende del pH y se puede calcular con el equilibrio:

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{CO}_2] = (2 \times 10^{-3}) \cdot (1,23 \times 10^{-5}) = 2,46 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Con los otros equilibrios determino las concentraciones faltantes:

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \sqrt{(2,23 \times 10^{-4}) \times (2,46 \times 10^{-8})} = 2,34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = [\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \times 10^{-11}$$

Finalmente, $s = 1,23 \times 10^{-5} \text{ M} + 2,46 \times 10^{-8} \text{ M} + 2,34 \times 10^{-6} \text{ M} + 4,69 \times 10^{-11} \text{ M} = 1,46 \times 10^{-5} \text{ M}$

10 Marcas Totales. 2 Marcas por el procedimiento para cada especie y 2 marcas el resultado.

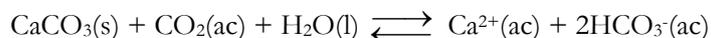
Si el participante realiza razonamientos que terminan concluyendo que las únicas especies de Carbono disueltas con concentración apreciable son el $\text{CO}_2(\text{ac})$ y el HCO_3^- , considerarlo perfecto.

$$s = \underline{\quad 1,46 \times 10^{-5} \quad} \text{ M}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

Consideremos ahora la posibilidad de que el suelo del lago posea minerales ricos en iones Ca^{2+} , de tal modo que el agua del mismo está saturada en $\text{CaCO}_3(\text{s})$, mediante el cual se produce el siguiente equilibrio:



(e) Calcula el valor de la constante de equilibrio de la reacción anterior. Dato: $K_{ps}(\text{CaCO}_3) = 4,50 \times 10^{-9}$

Hay que escribir la ecuación $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{HCO}_3^-(\text{ac})$ como combinación de las que tenemos:

| Numero | Equilibrio | K |
|--------|---|---|
| 1 | $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{ac})$ | $K_{\text{H}} = 3,44 \times 10^{-2}$ |
| 2 | $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})$ | $K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 2,00 \times 10^{-3}$ |
| 3 | $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$ | $K_{\text{a}1} = 2,23 \times 10^{-4}$ |
| 4 | $\text{HCO}_3^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$ | $K_{\text{a}2} = 4,69 \times 10^{-11}$ |
| 5 | $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ | $K_{\text{w}} = 1,00 \times 10^{-14}$ |
| 6 | $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$ | $K_{ps} = 4,50 \times 10^{-9}$ |

La ecuación buscada (7) puede escribirse como:

$$(7) = (6) + (3) + (4) - (5)$$

$$\text{Por lo que } K_{eq} = K_{ps} \times K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \times K_{\text{a}1} / K_{\text{a}2}$$

$$K_{eq} = 4,28 \times 10^{-5}$$

10 Marcas. 8 Marcas plantear la combinación correcta de equilibrios, 2 marcas resolver.

$$K = \underline{\quad 4,28 \times 10^{-5} \quad}$$



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

| | | |
|---|---|--|
| $1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ | | $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ |
| $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | $R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$ | $F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ |
| $P_{TOTAL} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$ | $pV = nRT$ | $p_i = x_i p_i^*$ |
| $p_i = x_i P_T$ | $\pi = 3,14$ | $H = U + PV$ |
| $G = H - TS$ | $\Delta G = -nF\Delta E$ | $\Delta G^0 = -RT \ln K$ |
| <p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$</p> | | |
| $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ | $\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$ | $k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$ |
| <p>Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</p> | | |

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero

$$[A(t)] = [A]_0 - akt$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

orden uno

$$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

orden 2

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$