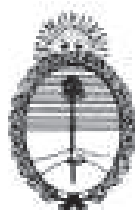


Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

21ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SEPTIEMBRE DE 2011
CERTAMEN INTERCOLEGIAL - RESPUESTAS

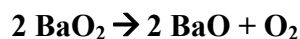
La información consignada es a fines de orientación, dado que la distribución de puntajes parciales sugeridas y pertinencia de los procedimientos seguidos por los alumnos queda a criterio de los señores Miembros del Jurado Intercolegial. Se ruega al Jurado no aplicar el criterio de penalización múltiple en los casos donde el resultado de un ítem dependa del resultado de uno o más ítems anteriores del mismo problema y se produjeran arrastres de error consistentes por parte de los alumnos.

NIVEL 1.

Ejercicio 1. (Puntaje total Sugerido: 34 puntos)

El Proceso de Brin es un método obsoleto para la producción de oxígeno en forma industrial, en el cual el óxido de bario reacciona a 500 °C con aire para formar peróxido de bario (BaO₂). Luego, dicho peróxido se descompone a temperaturas mayores a 800 °C, liberando oxígeno gaseoso.

- (a) Escribe una ecuación balanceada que represente a la reacción de descomposición del peróxido de bario. (Puntaje Parcial Sugerido: 6 puntos)

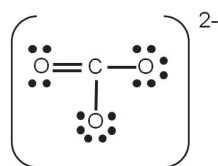


- (b) Indica los estados de oxidación del bario y del oxígeno tanto en el óxido como en el peróxido. (Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos)

Óxido de bario (BaO) Ba: +2; O: -2
Peróxido de bario (BaO₂) Ba: +2; O: -1

Un problema de este método consiste en que el dióxido de carbono presente en el aire reacciona con el óxido de bario, formando carbonato de bario. Para resolver este problema se propuso eliminar el dióxido de carbono del aire por burbujeo en solución acuosa.

- (c) Dibuja una estructura de Lewis para el anión carbonato y predice su geometría molecular en base a la TREPEV. **(Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos)**



Una estructura posible es

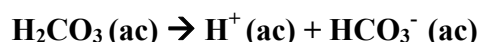
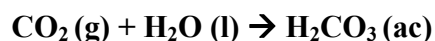
La geometría molecular según la TREPEV será trigonal plana

- (d) Si una muestra de 40,00 L de aire, medidos a 25,0 °C y 5,00 atmósferas de presión se hacen reaccionar con 10,0 g de óxido de bario, se forman 0,5019 g de BaCO₃. Suponiendo que reaccionó todo el dióxido de carbono presente, calcula el porcentaje de CO₂ en la muestra de aire. **(Puntaje Parcial Sugerido: 9 Puntos)**

El contenido de CO₂ en el aire es 0,04%

- (e) ¿Si se disuelve dióxido de carbono en agua pura, la solución resultante será básica, neutra o ácida? Explica, ilustrando con ecuaciones químicas. **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

La solución acuosa será ácida. Podrán escribir ecuaciones químicas tales como:



No se tendrá en cuenta el equilibrio del ácido débil en solución acuosa, dado que este concepto excede a los conocimientos que tienen los alumnos en este certamen.

Ejercicio 2 (Puntaje Total Sugerido: 36 Puntos)

Los graves problemas que sufrieron varias centrales nucleares en Japón, como consecuencia del devastador terremoto-tsunami ocurrido el 11 de marzo de este año, han reiniciado el debate sobre la seguridad en materia de energía nuclear. La fisión es un tipo de reacción nuclear en la cual un núcleo pesado se divide en dos o más núcleos pequeños, neutrones libres y otros subproductos, liberando una gran cantidad de energía.

Un combustible empleado en algunas centrales nucleares es el uranio. Durante la reacción de fisión, el ²³⁵U reacciona con un neutrón libre, generando ²³⁶U. Éste último es inestable y reacciona generando dos o más núcleos más pequeños y neutrones libres. Los núcleos atómicos lanzados como productos de la fisión pueden ser varios elementos químicos. Los neutrones generados, a su vez, reaccionan con el ²³⁶U, lo cual provoca una reacción en cadena, difícil de controlar.

- (a) Si a partir de un átomo de ²³⁶U se genera un átomo de ⁹²Kr y otro de ¹⁴¹Ba, ¿Cuántos neutrones son liberados como producto de esta reacción? **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

Se liberan 3 neutrones (236-92-141 = 3)

El uranio natural se compone de tres isótopos: ²³⁴U (0,006%), ²³⁵U (0,72%), y ²³⁸U (99,27%).

- (b) Responde si los tres isótopos naturales del uranio tienen (i) el mismo número másico, (ii) la misma carga nuclear, (iii) el mismo número de electrones, (iv) el mismo número de neutrones, (v) el mismo número de protones más neutrones. **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

Los tres isótopos tienen el mismo número de protones. Las opciones ii y iii son correctas.

- (c) ¿Cuántos átomos de ^{235}U hay en una muestra de 0,5210 g de dióxido de uranio (UO_2)? **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

Hay $8,36 \cdot 10^{18}$ átomos de ^{235}U .

Para la obtención de uranio a partir de una muestra natural se pulveriza el mineral y se disuelve en solución acuosa de ácido sulfúrico de concentración 4 mol.L^{-1} .

- (d) ¿Qué volumen de solución de H_2SO_4 60,0% en masa ($\delta=1,50 \text{ g/mL}$) serán necesarios para preparar 1,00 L de solución de H_2SO_4 de concentración 4 mol.L^{-1} ? **(Puntaje Parcial Sugerido: 8 Puntos)**

Serán necesarios 436 mL de solución.

- (e) Si a partir de una muestra de mineral de 2,500 g se obtienen 0,244 g de $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, con un rendimiento del 75,0% ¿Cuál es el contenido (expresado como porcentaje en masa) de uranio en el mineral? **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

El contenido de uranio en el mineral es 7,2% en masa.

Ejercicio 3 (Puntaje Total Sugerido: 30 Puntos)

La humedad relativa es la relación entre la presión de vapor de agua en el aire y la presión de vapor de agua en aire que está saturado con vapor de agua a la misma temperatura. A menudo esta cantidad se multiplica por 100 para expresar la humedad relativa en porcentaje.

El cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) forma un hidrato con dos moléculas de agua ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por este motivo puede emplearse como desecante, para eliminar la humedad del aire.

En una habitación con un volumen de 70 m^3 la humedad relativa es del 78,0 % a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Suponga que no hay intercambio gaseoso con el exterior.

- (a) Calcula la presión de vapor de agua antes de colocar el desecante. **(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)**

Inicialmente, la presión de vapor de agua en la habitación será $18,53 \text{ torr} = 0,0244 \text{ atm}$.

- (b) Si se introducen en la habitación 100,00 g de CaCl_2 y al cabo de 2 horas se mide un aumento de masa de 16,05 g, ¿Cuál será la humedad ambiente? **(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)**

La humedad ambiente será 77 %.

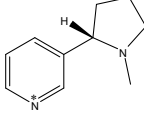
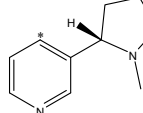
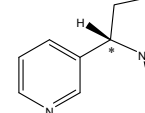
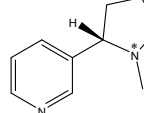
- (c) ¿Cuál es la mínima masa de cloruro de calcio anhidro que se requiere para alcanzar una humedad relativa del 60%? **(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)**

Se necesitan 894 g de CaCl_2 anhidro.

NIVEL 2 y 2-BIS.

Ejercicio 1. (Puntaje total Sugerido: 25 puntos)

- (a) Se espera que la nicotina presente interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo (posee momento dipolar no nulo), London y dispersión (debido al esqueleto carbonado y los anillos orgánicos) y puentes de hidrógeno (debido a los nitrógenos que forman parte de los anillos). **Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos.**
- (b) Teniendo en cuenta que este compuesto presenta interacciones moleculares de tipo dipolar y puentes de hidrógeno, es esperable que interactúe eficientemente con moléculas de agua por estas vías, lo cual llevaría a concluir que la nicotina debería ser soluble en agua. **Puntaje Parcial sugerido: 6 Puntos.**
- (c) La siguiente tabla presenta las respuestas:

				
Hibridización	sp ²	sp ²	sp ³	sp ³
Enlaces σ	2	2	4	3
Enlaces π	1	1	0	0
Geometría	Angular	Triangular	tetraédrica	Piramidal

Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos

- (d) Conociendo la fórmula molecular de la nicotina puede determinarse su $M_r = 162 \text{ gr.mol}^{-1}$. De ese modo, teniendo el M_r , K_f y $T_f^*(\text{H}_2\text{O})$, se puede determinar la concentración de la nicotina:

$$T_f^* - T_f = K_f \cdot c \Rightarrow \frac{T_f^* - T_f}{K_f} = c = \frac{0,0^\circ\text{C} - (-0,45^\circ\text{C})}{1,86^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}} = 0,24 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\therefore c = 0,24 \text{ mol.kg}^{-1} \cdot 162 \text{ gr.mol}^{-1} = 39,2 \frac{\text{gr(nic)}}{1000 \text{ gr(sve)}} = 3,77\% \text{ p/p}$$

Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos

Ejercicio 2. (Puntaje Total Sugerido: 35 puntos)

- (a) Verdadero: Es energéticamente muy desfavorable sustraer un electrón de la especie F^+ , para formar la especie $\text{F}^{2+}(\text{g})$ debido a la alta electronegatividad del flúor. **(Puntaje parcial Sugerido: 7 Puntos)**
- (b) Falso: La geometría tetraédrica por sí misma no garantiza un momento dipolar nulo. A modo de ejemplo, la molécula de cloroformo posee momento dipolar neto. **(Puntaje parcial Sugerido: 7 Puntos)**
- (c) Falso: El agua posee interacciones intermoleculares más eficientes que las moléculas de metano, lo que conlleva a una mayor disminución de la presión del sistema (respecto a la presión dada por leyes de idealidad) en el caso del agua. **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**
- (d) Falso: La temperatura de ebullición de la solución de NaCl es mayor que la de los otros sistemas, como se observa analizando el producto $c \cdot i$ ($c \cdot i(\text{NaCl})=0,02\text{M}$; $c \cdot i(\text{glucosa})=0,01\text{M}$; $c \cdot i(\text{CaCl}_2)=0,015\text{M}$) **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 puntos)**
- (e) Verdadero: El ión calcio tiene 2 cargas positivas, lo que genera que la carga nuclear efectiva sea muy grande, generando una gran disminución del radio respecto a la del átomo de Ca. En el caso del Cl^- sucede lo contrario. Al agregar un electrón al Cl para formar Cl^- , disminuye la carga nuclear efectiva por lo que el radio iónico aumenta. De ese modo, se espera que $r(\text{Cl}^-) > r(\text{Ca}^{2+})$ **(Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)**

Ejercicio 3. (Puntaje Total Sugerido: 40 Puntos)

- (a) Empleando gases ideales, para el experimento 1 $p_A=p_B=0,0347 \text{ atm}$. Empleando gases ideales, para el experimento 2 $p_A=p_B=139 \text{ atm}$. **(Puntaje Parcial Sugerido: 6 puntos)**

- (b) Empleando la ecuación de VdW , para el experimento 1 $p_A=p_B=0,0347$ atm. Empleando la ecuación de VdW para el experimento 2, $p_A=137,26$ atm y $p_B=70,72$ atm. **(Puntaje Parcial Sugerido: 10 puntos)**
- (c) Los valores de presión obtenidos para el Experimento 1 empleando gases ideales concuerdan con los experimentales. Sin embargo, para el Experimento 2, la ecuación de gases ideales arroja presiones muy mayores a las experimentales. Esto se debe a que cuando el sistema se encuentra diluido (Experimento 1) las aproximaciones de gases ideales se cumplen razonablemente bien (en particular las interacciones intermoleculares son despreciables en este caso). En los sistemas descritos por el Experimento 2, sin embargo, las interacciones intermoleculares no resultan despreciables lo cual conlleva a una disminución de la presión respecto a las leyes de idealidad. **(Puntaje parcial Sugerido: 8 puntos)**
- (d) Esto se debe a que el agua presenta interacciones intermoleculares más eficientes (interacciones dipolares y puentes de hidrógeno) que el O_2 (molécula no polar, interacciones débiles de Van der Waals únicamente). Eso genera que el cilindro B se desvíe en mayor medida de la idealidad y consecuentemente $p_B < p_A$. **(Puntaje Parcial Sugerido: 8 Puntos)**
- (e) El parámetro a da cuenta de las interacciones moleculares del sistema, mientras que el parámetro b se relaciona con el volumen molecular de las moléculas del sistema. De ese modo, los parámetros b no difieren significativamente en ambos casos, pero como las interacciones intermoleculares en el caso del agua son muy diferentes que en el caso del oxígeno, el parámetro a sí resulta significativamente mayor para agua que para oxígeno. **(Puntaje Parcial Sugerido: 8 Puntos)**

Nivel 3.

EJERCICIO 1. (Puntaje total Sugerido: 40 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Item Sugerido: 30 Puntos)

(i) La respuesta es: $H_2 / Pd - C$; $H_2 / Pt - C$; $H_2 / PdO_2 / Carbon$; o cualquier otro catalizador que el estudiante proponga correctamente: catalizador de Lindlar, catalizador de Wilkinson, etc. **Puntaje Parcial sugerido: 2 Puntos.**

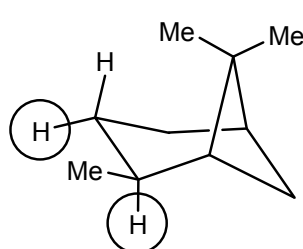
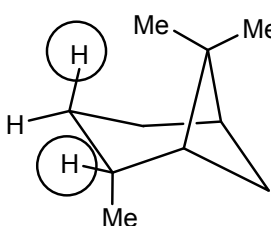
(ii) La respuesta correcta es (**Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos**):

(I) Se forma un producto.

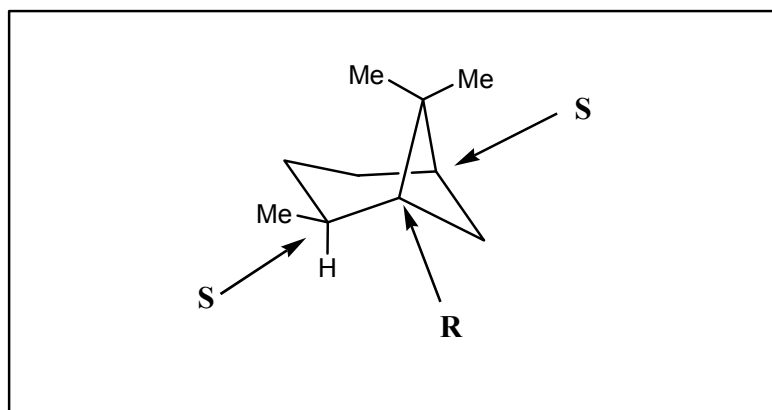
(II) Se forman dos productos.

(III) Se forman tres productos.

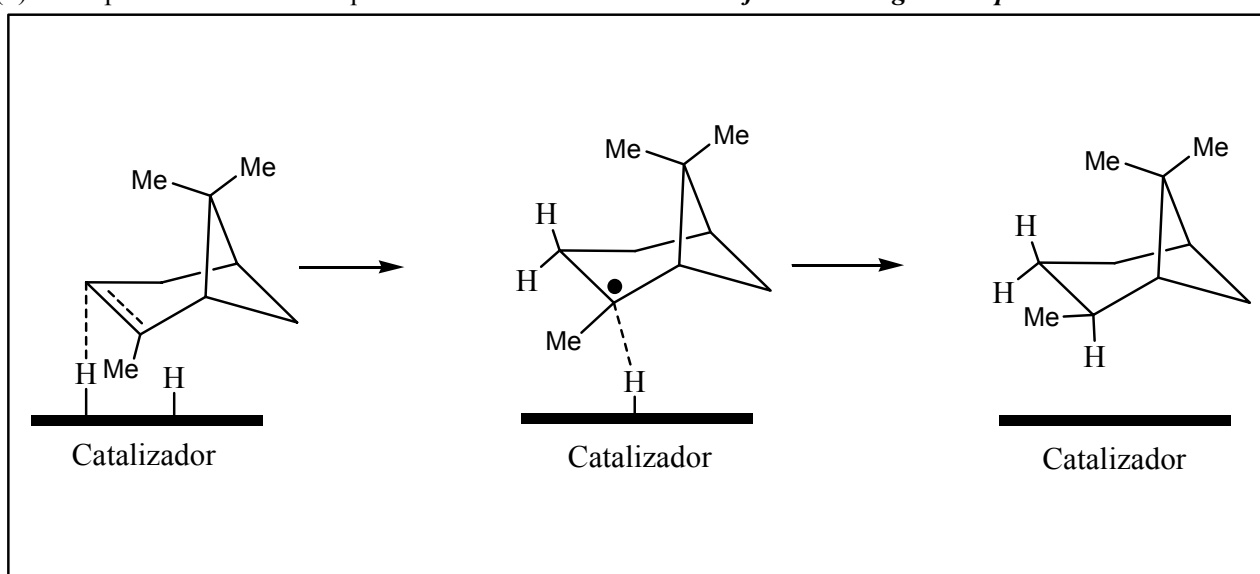
(iii) La respuesta correcta es la indicada en el recuadro. **Puntajes parciales sugeridos: por la estructura correcta: 6 puntos más 3 puntos por indicar correctamente los átomos de hidrógeno con un círculo.**

<p>Unico producto que se forma.</p> 	<p>Este producto no se forma ya que el puente impide que el catalizador se acerque a la superficie del doble enlace y en consecuencia la adición de hidrogeno no tiene lugar.</p> 
---	--

(iv) La respuesta correcta es la que se indica en el recuadro. **Puntaje parcial sugerido: por cada centro estereogénico correctamente indicado: 2 puntos y por cada correcta asignación de la configuración absoluta: 3 puntos.**



(v) La respuesta correcta es la que se indica en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido 4 puntos.**



(b) (Puntaje Parcial Sugerido del Item: 10 Puntos)

(i) La respuesta correcta es la indicada en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido: 2 puntos.**

- (a) E_2 (b) SN_2 (c) Adición electrofílica (d) Sustitución nucleofílica

(ii) Las respuestas correctas son las indicadas. **Puntaje parcial sugerido: 2 puntos por cada respuesta correcta.**

(I) Porque el yoduro es un mejor grupo saliente.

X

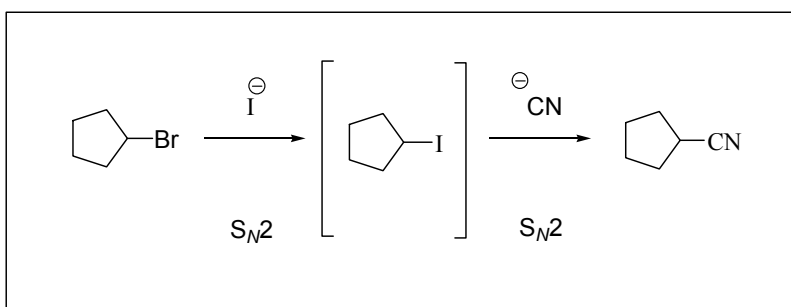
(II) Porque durante el *Experimento 2* se forma un intermediario mas reactivo que el propio bromuro de ciclopentilo.

X

(III) Porque las constantes de velocidades de ambos experimentos fueron mal medidos.

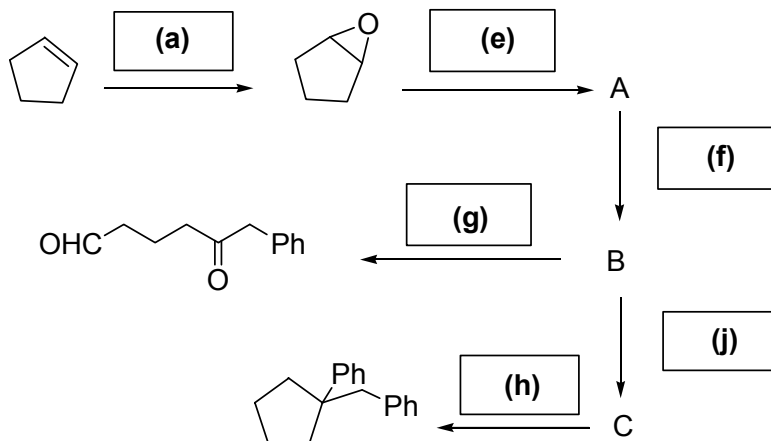
(IV) Porque el solvente empleado en el *Experimento 2* no es el adecuado.

(iii) El mecanismo de la reacción del *Experimento 2* se detalla a continuación. *Puntaje parcial sugerido: 4 puntos*

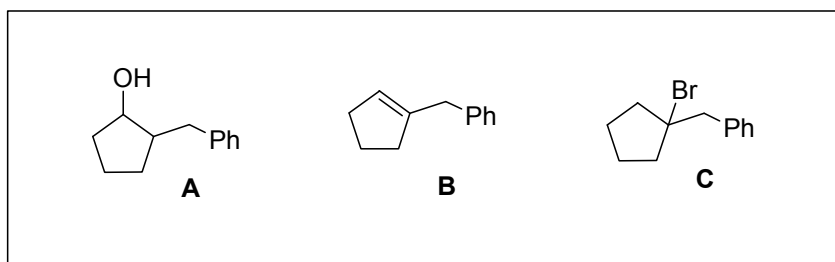


EJERCICIO 2. Puntaje total Sugerido: 30 Puntos.

(i) Los reactivos adecuados para realizar cada transformación química se indican en el esquema. *Puntaje parcial sugerido: 18 puntos. Se sugiere asignar 3 puntos a cada reactivo correcto.*



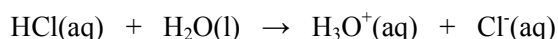
(ii) Las estructuras de los intermediarios **A**, **B** y **C**, se indican a continuación. *Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos. Se sugiere asignar 4 puntos por cada estructura correcta.*



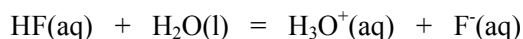
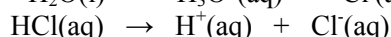
EJERCICIO 3. Puntaje total Sugerido: 30 Puntos.

(a) (Puntaje Parcial Sugerido del Item: 22 Puntos)

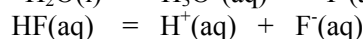
(i) La respuesta es:



O bien:



O bien:



Importante: notar que el alumno debe reconocer que el HCl, al ser un ácido fuerte, se disocia completamente en agua (por eso la flecha solo apunta a productos). Pero el HF, al ser un ácido débil, se disocia parcialmente en agua (por eso la condición de equilibrio: flecha hacia productos y flecha hacia reactivos). **Puntaje parcial sugerido: 4 puntos. Se sugiere asignar 2 puntos por cada reacción escrita correctamente.**

(ii) El pH de la solución resultante es $\text{pH} = 4,86$.

Para obtenerlo, el alumno deberá aplicar una dilución (factor de dilución 5×10^{-3} , ya que se parte de 10 mL de solución y se lleva a 2 L finales). Asimismo, deberá pasar de una concentración expresada en % p/V (g de HCl por cada 100 mL de solución) a concentración molar (moles de HCl por cada litro de solución). **Puntaje parcial sugerido: 4 puntos.**

(iii) El pH de la solución es 2,82.

El alumno deberá calcular la concentración molar de la solución de HF, a partir del dato de 0,002 moles de HF disueltos en 250 mL de agua. Luego, deberá aplicar la condición de equilibrio, con el dato de pK_a brindado, y así obtener el pH pedido. **Puntaje parcial sugerido: 7 puntos.**

(iv) La concentración total de protones en la solución original (25 mL) es $7,2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

A partir del dato de la concentración y del volumen de la solución de NaOH utilizada, se puede conocer el número de moles de NaOH necesarios para realizar la titulación. Luego, ese número de moles es igual al número de moles de protones totales presentes en la solución ácida (HCl + HF). Con el volumen de la solución ácida original (25 mL) se puede conocer, entonces, la concentración de protones en la misma. **Puntaje parcial sugerido: 5 puntos.**

(v) La respuesta es: pH básico

Finalizada la titulación, se formaron las sales NaCl y NaF. Dado que el F^- es una base débil, hidroliza en agua para dar HF y OH^- , dando lugar a una solución de pH básico. **Puntaje parcial sugerido: 2 puntos.**

(b) (Puntaje Parcial Sugerido del Item: 8 Puntos)

Las respuestas son:



- (i) El ácido nitroso (HNO_2 , $\text{pK}_a = 3,3$) es más débil que el ácido cloroso (HClO_2 , $\text{pK}_a = 1,96$) V
- (ii) Se cuenta con una solución de HNO_3 ($\text{K}_a \text{ HNO}_3 = \infty$) 0,05 M y una de HAc ($\text{K}_a \text{ HAc} = 1,8 \times 10^{-5}$) de la misma concentración. La primera requiere mayor volumen de una solución de NaOH 0,1 M para titularla por completo. F
- (iii) El ion sulfito (SO_3^{2-}) puede actuar como ácido y como base. F
- (iv) La disolución de $\text{CO}_2(\text{g})$ en agua disminuye notablemente el pH de la misma. V

Se sugiere asignar 2 puntos por cada respuesta correcta.