

Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

## 21ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

3 DE OCTUBRE DE 2011

CERTAMEN ZONAL - 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: 30 puntos)

- (a) Empleando el dato del calor de combustión molar del octano, se estima la cantidad de calor liberado durante la combustión de un barril de petróleo ( $Q$ ) hallando la cantidad de moles de combustible (suponiendo que se trata de octano puro) presentes por barril:

$$Q = \frac{159,0 \text{ L} \cdot 0,78 \text{ kg L}^{-1}}{0,144 \text{ kg mol}^{-1}} \cdot 5471 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow Q = 4,71 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

(Puntaje Parcial sugerido: 15 Puntos.)

- (b) En base a los moles de octano calculados en el ítem anterior y a la estequiometría de la reacción de combustión (que deberá balancear el estudiante) se calcula el número de moles de oxígeno involucrado. Empleando el modelo de gases ideales o bien la relación  $22,4 \text{ L mol}^{-1}$  en CNPT, y considerando la fracción en volumen (que coincide con la fracción molar) de  $\text{O}_2$  en el aire, se calcula el volumen de aire necesario ( $V$ ).

$$V = \frac{159,0 \text{ L} \cdot 0,78 \text{ kg L}^{-1}}{0,144 \text{ kg mol}^{-1}} \cdot \frac{12,5 \text{ mol O}_2}{\text{mol C}_8\text{H}_{18}} \cdot 22,4 \text{ L mol}^{-1} \cdot \frac{100}{20,5} \Rightarrow V = 1,18 \cdot 10^6 \text{ L}$$

(Puntaje Parcial sugerido: 15 Puntos.)

**Ejercicio 2. (Puntaje total Sugerido: 30 puntos)**

- (a) El número másico será:  $235 + 1 = 236$ . Dado que el número atómico del Uranio es 92, se tiene que:

$$\text{Número de protones} = 92$$

$$\text{Número de electrones} (= \text{Número de protones}) = 92$$

$$\text{Número de neutrones} (236-92) = 144$$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)*

- (b)  $^{236}\text{U} \rightarrow ^{92}\text{K} + ^{141}\text{Ba} + 3\ ^1_0\text{n}$  *(Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)*

- (c) Usando la respuesta del ítem (a) del Ejercicio 1,

$$N = \frac{1,8 \cdot 10^{13} \text{ J mol}^{-1}}{4,71 \cdot 10^9 \text{ J}} \cdot \frac{100 \text{ g } ^{235}\text{U}}{235 \text{ g } ^{235}\text{U mol}^{-1}} \Rightarrow N = 1626$$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)*

- (d) Utilizando el dato de la entalpía de vaporización del agua, la máxima cantidad de vapor de agua que puede generarse a partir de agua líquida se tiene suponiendo que el agua se encuentra a 100 °C (si además es necesario calentar el agua hasta la temperatura de ebullición normal, se generará menor cantidad de vapor):

$$m_{H_2O} = \frac{1,8 \cdot 10^{13} \text{ J mol}^{-1}}{40,65 \text{ kJ mol}^{-1}} \cdot \frac{100 \text{ g } ^{235}\text{U}}{235 \text{ g } ^{235}\text{U mol}^{-1}} \cdot \frac{0,018 \text{ Kg}}{\text{mol}} \Rightarrow m_{H_2O} = 3,4 \cdot 10^7 \text{ Kg}$$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 15 Puntos)*

**Ejercicio 3. (Puntaje total Sugerido: 40 puntos)**

- (a)  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos)*

- (b) El  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  es insoluble y se separa por filtración, mientras que el HF es gaseoso.

*(Puntaje Parcial Sugerido: 4 Puntos)*

(c)  $V_{sc} = \frac{6 \text{ mol L}^{-1}}{1000 \text{ mL L}^{-1}} \cdot 500 \text{ mL} \cdot \frac{98 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{100 \text{ g sc}}{96 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mL sc}}{1,8 \text{ g sc}} \Rightarrow V_{sc} = 170 \text{ mL}$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)*

(d)  $\%_{\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} = \frac{0,588 \text{ g CaSO}_4}{0,500 \text{ g mineral}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136 \text{ g CaSO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mol Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3}{5 \text{ mol CaSO}_4} \cdot \frac{504 \text{ g}}{\text{mol Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} \cdot 100\% \Rightarrow \%_{\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3} = 87\%$

*(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)*

- (e)

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{0,500 \text{ mol L}^{-1}}{2} \cdot \frac{28,85 \text{ mL}}{2,00 \text{ mL}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{PO}_4] = 3,65 \text{ mol L}^{-1}$$

(Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)

## NIVEL 2.

### Ejercicio 1. (Puntaje total Sugerido: 40 puntos)

- (a) Empleando el método de las velocidades iniciales, se encuentra el orden de reacción de la siguiente manera (los subíndices i y j denotan diferentes experimentos)

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{k[H_2O_2]_i^n}{k[H_2O_2]_j^n} = \left(\frac{[H_2O_2]_i}{[H_2O_2]_j}\right)^n \Rightarrow n = \frac{\log\left(\frac{v_i}{v_j}\right)}{\log\left(\frac{[H_2O_2]_i}{[H_2O_2]_j}\right)} \cong 1$$

$$k = 8,3 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

(Puntaje Parcial sugerido: 15 Puntos.)

- (b) La respuesta correcta es la ii-. (Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos.)
- (c) Se verifica en base a la tabla (de manera análoga que en el problema (a)) que la reacción es de primer orden en  $\Gamma$ . La constante de velocidad de segundo orden vale  $k = 8,41 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ . (Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)
- (d) El  $\Gamma$  actúa como catalizador en la reacción. (Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)
- (e) Usando la constante de primer orden,  $[H_2O_2(t)] = [H_2O_2]_0 e^{-akt} \Rightarrow -\frac{\ln(0,1)}{ak} = t = 23,1 \text{ min}$  (Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos)

### Ejercicio 2. (Puntaje Total Sugerido: 25 puntos)

- (a) En base a las reacciones de los datos y sus entalpías y entropías estándar de reacción, se arriba a que

$$\Delta H_1 = \frac{1}{2}(2\Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4) = 131,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ y } \Delta S_1 = \frac{1}{2}(2\Delta S_2 - \Delta S_3 - \Delta S_4) = 133,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

(Puntaje parcial Sugerido: 10 Puntos)

- (b) Suponiendo que la entalpía y la entropía de la reacción no varían con la temperatura, se puede concluir que para que la reacción sea espontánea es necesario que  $T > \frac{\Delta H}{\Delta S} = 980,6 \text{ K}$  (Puntaje parcial Sugerido: 10 Puntos)
- (c) La respuesta correcta es la i- (Puntaje Parcial Sugerido: 5 Puntos)

### Ejercicio 3. (Puntaje Total Sugerido: 35 Puntos)

- (a) Verdadero: Las aproximaciones que involucra la ecuación de estado de gases ideales resultan válidas a presiones bajas, donde se minimizan las interacciones intermoleculares y las colisiones en el sistema (Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)
- (b) Falso: El concepto de resonancia sólo tiene sentido bajo la Teoría de Lewis. La teoría de Enlace de Valencia no requiere el uso de la misma (Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)
- (c) Falso: No se puede realizar una comparación de constantes de reacciones de diferentes ordenes globales (tienen diferentes unidades!) (Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)
- (d) Falso: El valor de  $\Delta G$  no asegura nada respecto a la cinética del proceso, y tampoco garantiza que el mismo sea exotérmico (Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos)

- (e) Verdadero. Bajo la teoría de Arrhenius  $k = A.e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \xrightarrow{E_{act}=0} k = A$ . Aquí, el factor A de Arrhenius es el factor de colisiones y efectivamente es un factor estadístico que da cuenta de la probabilidad de choques entre moléculas para dar reacción (**Puntaje Parcial Sugerido: 7 Puntos**)

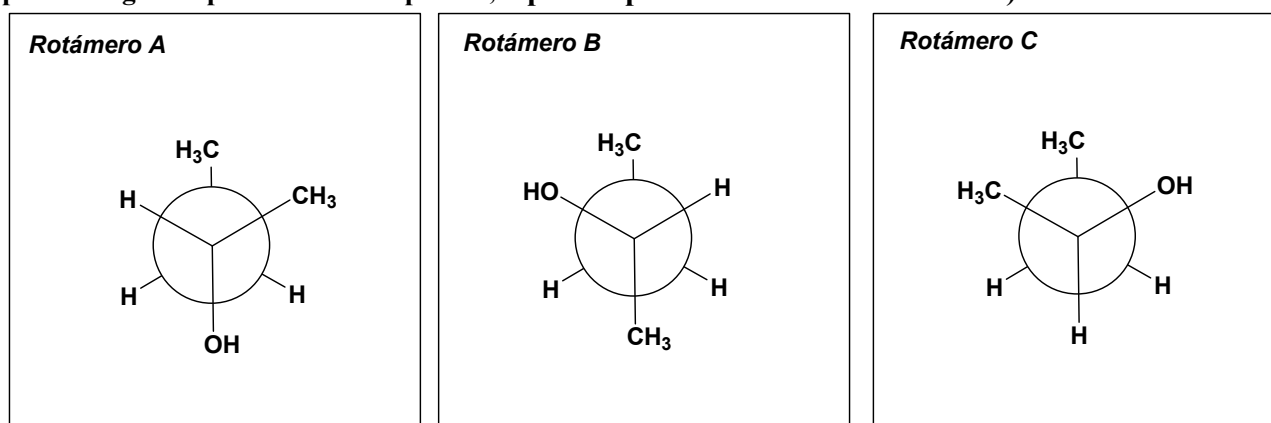
## NIVEL 2 BIS

Para los ejercicios 1 y 2 del Nivel 2bis la resolución y los puntajes sugeridos son idénticos a los indicados para el nivel 2.

### EJERCICIO 3. (Puntaje total: 35 Puntos)

#### (a) (Puntaje Parcial del Item: 15 Puntos)

- (i) Las estructuras correctas de los rotámeros A, B y C se indican en los correspondientes recuadros. (**Puntaje parcial sugerido para el ítem: 12 puntos; 4 puntos por cada estructura correcta**).



*Notar que los rotámeros pueden ser intercambiables ya que el estudiante puede definir libremente quién es A, B y C.*

*Contemplar que el ítem (ii) depende de la estructura del rotámero que el estudiante defina.*

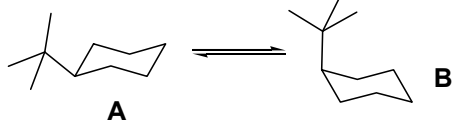
- (ii) ¿Cuál de los tres rotámeros presentará la menor energía relativa? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero. (**Puntaje parcial sugerido: 3 puntos por la respuesta correcta**).

(1) Rotámero A 
                 
 (2) Rotámero B 
                 
 (3) Rotámero C

*La respuesta (2) es correcta en función de como se ha definido el rotámero B.*

#### (b) (Puntaje Parcial del Item: 6 Puntos)

- (i) La respuesta correcta se indica en el correspondiente casillero. (**Puntaje parcial sugerido: 2 puntos por la respuesta correcta**).

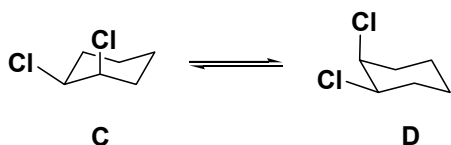


(1) Confórmero A:100%

(2) Confórmero A: 50% y Confórmero B: 50%

(3) Confórmero B:100%

(ii) La respuesta correcta se indica en el correspondiente casillero. (Puntaje parcial sugerido: 2 puntos por la respuesta correcta).

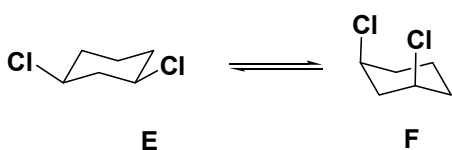


(1) Confórmero C:100%

(2) Confórmero C: 50% y Confórmero D: 50%

(3) Confórmero D:100%

(iii) La respuesta correcta se indica en el correspondiente casillero. (Puntaje parcial sugerido: 2 puntos por la respuesta correcta).



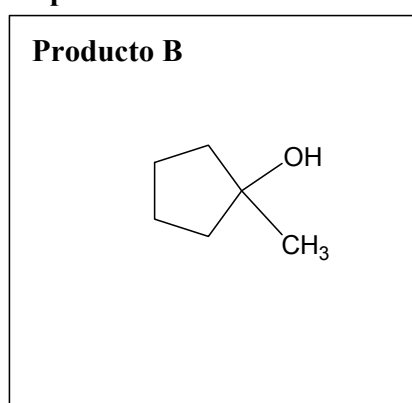
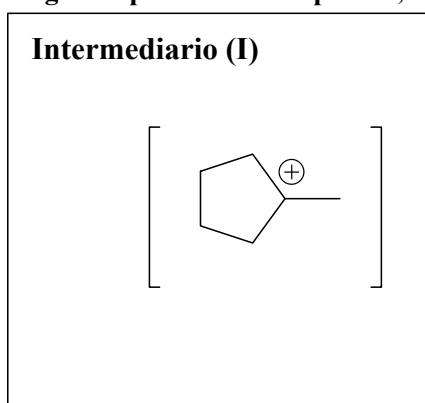
(1) Confórmero E:100%

(2) Confórmero E: 50% y Confórmero F: 50%

(3) Confórmero F:100%

(c) (Puntaje Parcial del Item: 14 Puntos)

(i) Las estructuras correctas del intermediario (I) y del producto B se indican en los correspondientes recuadros. (Puntaje parcial sugerido para el ítem: 6 puntos; 3 puntos por cada estructura correcta).



(ii) El reactivo adecuado se indica en el correspondiente recuadro. (Puntaje parcial sugerido: 2 puntos por el reactivo correcto).

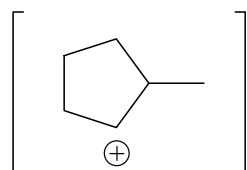
**Reactivo**

i)  $B_2H_6$  / THF

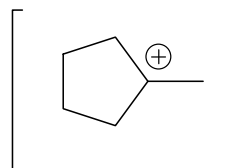
ii)  $H_2O_2$  / NaOH

(iii) Las estructuras de los intermediarios (II) y (III) se indican en los correspondientes recuadros. **(Puntaje parcial sugerido para el ítem: 6 puntos; 3 puntos por cada estructura correcta).**

**Intermediario (II)**



**Intermediario (III)**



### Nivel 3.

**EJERCICIO 1. (Puntaje total: 30 Puntos)**

**(a) (Puntaje Parcial del Ítem: 6 Puntos; 3 puntos por cada respuesta correcta)**

Las respuestas correctas son:

(i) El compuesto **B** es aromático

(iii) Los compuestos **A** y **C** son aromáticos

(ii) El compuesto **C** es aromático

(iv) Solamente el compuesto **A** es aromático

**(b) (Puntaje Parcial del Ítem: 20 Puntos)**

(i) La respuesta correcta se indica en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido: 3 puntos.**

(i) Presenta un centro estereogénico.

(ii) Presenta cinco centros estereogénicos.

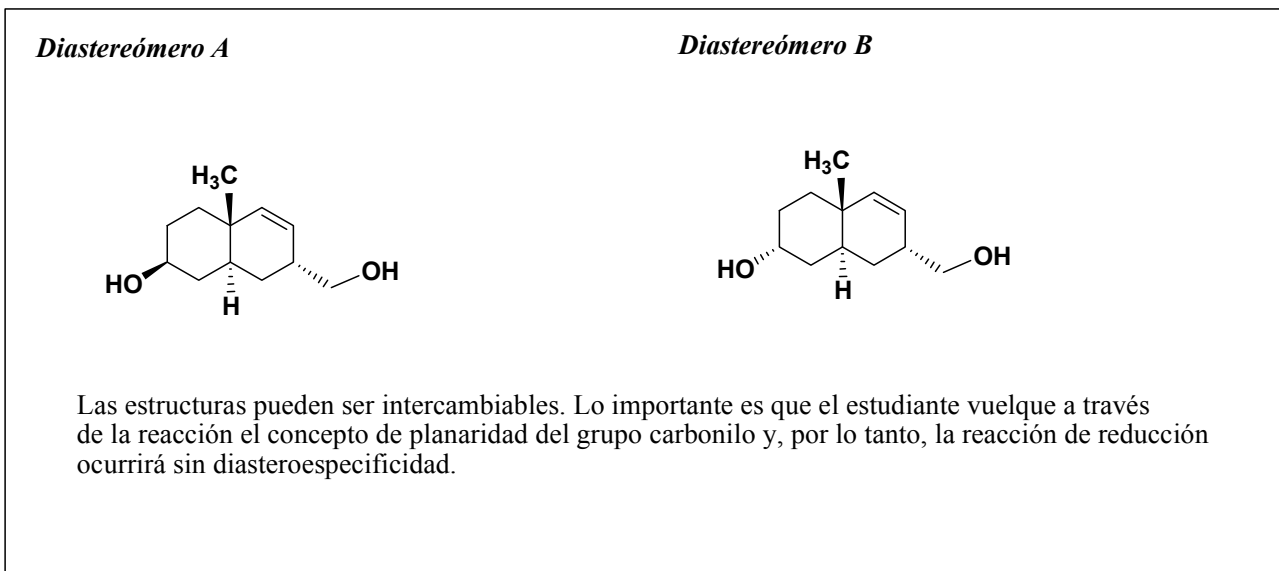
(iii) Presenta tres centros estereogénicos.

(iv) No presenta ningún centro estereogénico.

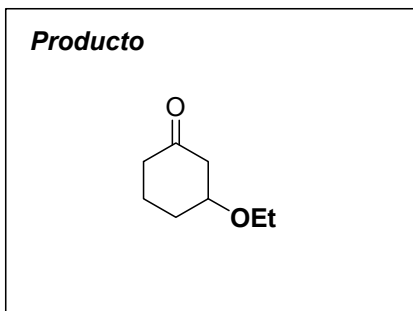
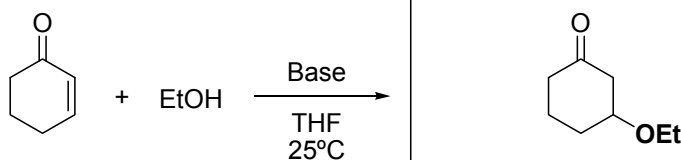
(ii) La respuesta correcta se indica en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido: 9 puntos; 3 puntos por cada configuración correctamente asignada.**



(iii) Las estructuras correctas de los diastereómeros se indican en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido: 8 puntos; 4 puntos por cada estructura correctamente dibujada.**

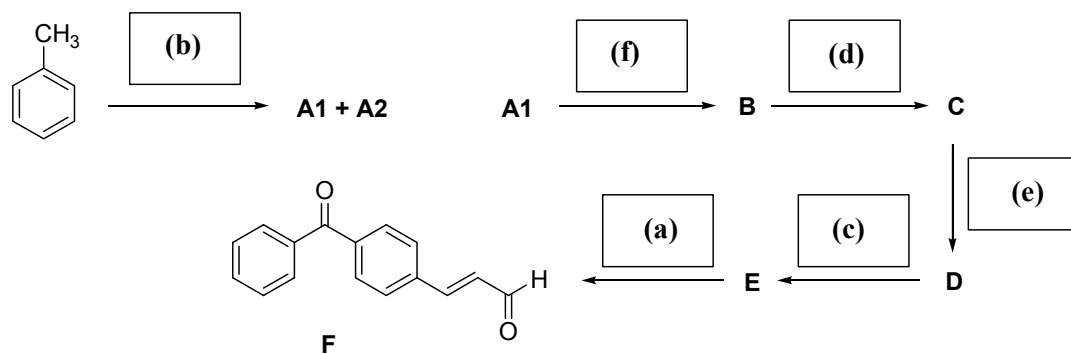


(c) La respuesta correcta se indica en el recuadro. **Puntaje Parcial sugerido: 4 puntos**

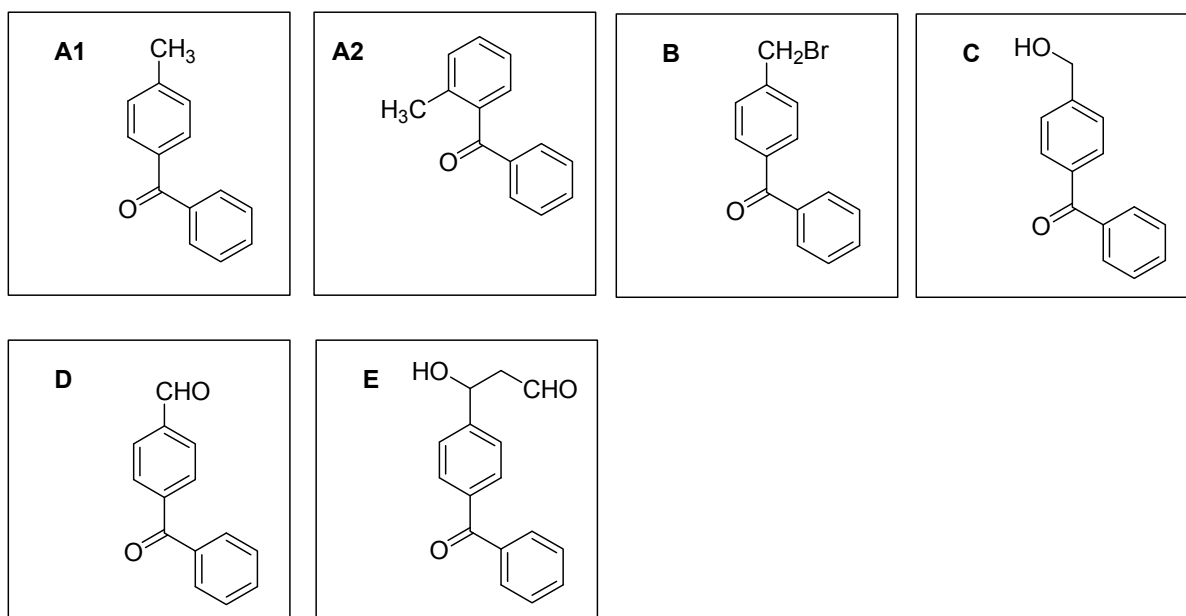


**EJERCICIO 2. Puntaje total: 42 Puntos.**

(i) La secuencia correcta de los reactivos se indican en los recuadros. **Puntaje Parcial sugerido: 12 puntos; 2 puntos por cada reactivo correctamente indicado.**



(ii) Las estructuras de los compuestos A1, A2, B, C, D y E se indican en los correspondientes recuadros.  
**Puntaje Parcial sugerido: 30 puntos; 5 puntos por cada estructura correctamente dibujada.**



**EJERCICIO 3. Puntaje total sugerido: 28 Puntos.**

**(a) Puntaje parcial sugerido para el ítem: 16 puntos**

(i) La respuesta correcta es: masa de NaOH = 0,296 g. (Puntaje parcial sugerido: 5 puntos)

El alumno podrá utilizar la ecuación de Henderson para resolver el ítem. Deberá considerar que la concentración de acetato de sodio en el buffer va a ser igual a la concentración de NaOH agregada y que la concentración de ácido acético va a ser igual a:  $[HAc]_{inicial} - [NaOH]_{agregada}$ . Es decir:

$$pH = 4 = pK_a + \log \frac{NaAc}{HAc} = 4,76 + \log \frac{[NaOH]_{agregada}}{[HAc]_{inicial} - [NaOH]_{agregada}}$$



Dado que el agregado de NaOH sólido no produce variación en el volumen,  $[HAc]_{inicial} = 0,50 M$  (es decir, no hay efecto de dilución por el agregado de NaOH sólido).

Despejando se obtiene que  $[NaOH]_{agregada} = 0,074 M$ . Entonces, en 100 mL de solución reguladora hay 0,0074 mol de NaOH. Luego, con  $M_r NaOH = 40$  se obtiene la masa de NaOH que hay que agregar.

(ii) La respuesta correcta es:  $[HAc] = 0,426 M$  y  $[NaAc] = 0,074 M$ . (Puntaje parcial sugerido: 2 puntos. Se sugiere asignar 1 punto por cada concentración informada correctamente)

A partir de la respuesta del ítem (i) se conoce la concentración de NaOH agregada que, como se dijo, va a ser igual a la concentración de NaAc en la solución reguladora. Luego:

$$[HAc] = 0,50M - [NaOH]_{agregada} = 0,426M$$

(iii) La respuesta correcta es:  $pH = 4,02$ . (Aclaración: dependiendo de la cantidad de decimales que utilicen en los distintos cálculos, el valor de pH puede darles 4,01. Tener en cuenta esto al momento de asignar el puntaje del ítem) (Puntaje parcial sugerido: 5 puntos)

Primero, es necesario calcular las nuevas concentraciones de HAc y NaAc, debidas al agregado de 5 mL de una solución de hidróxido de sodio  $1,0 \times 10^{-2} M$ . Es decir, las concentraciones iniciales corregidas por el factor de dilución serán:

$$[HAc]_{inicial} = \frac{0,426M \cdot 20 mL}{25 mL} = 0,341M$$

$$[NaAc]_{inicial} = \frac{0,074M \cdot 20 mL}{25 mL} = 0,059M$$

Luego, por el agregado de NaOH:

$$[NaOH] = \frac{0,01M \cdot 5 mL}{25 mL} = 0,002M$$

Entonces, las nuevas concentraciones de HAc y NaAc en el equilibrio serán:

$$[HAc] = 0,341M - 0,002M = 0,339M$$

$$[NaAc] = 0,059M + 0,002M = 0,061M$$

Reemplazando estas concentraciones en la ecuación de Henderson se obtiene, entonces, el valor de pH.

(iv) Las respuestas correctas están marcadas a continuación: (Puntaje parcial sugerido: 4 puntos. Se sugiere asignar 2 puntos por cada respuesta informada correctamente)

(I) Agregado de un dado volumen de una solución de  $NH_3$  a una solución de  $NH_4Cl$  ( $pK_b NH_3 = 4,75$ )

(II) Agregado de un dado volumen de una solución de HCl a una solución de NaAc (acetato de sodio).

(III) Agregado de un dado volumen de una solución de  $HNO_2$  a una solución

de  $\text{NaNO}_2$  ( $\text{pK}_a \text{HNO}_2 = 3,14$ ).

**(b) Puntaje parcial sugerido para el ítem: 12 puntos**

(i) La respuesta correcta es:  $S = 7,2 \times 10^{-7} \text{ M}$  (Puntaje parcial sugerido: 3 puntos)

Debido a la estequiometría de la sal:  $[\text{Ca}^{2+}] = 3S$  y  $[\text{PO}_4^{3-}] = 2S$

Entonces:

$$K_{ps} = 2,09 \times 10^{-29} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2$$

Despejando, se obtiene el valor de solubilidad a informar.

(ii) La respuesta correcta es:  $S = 2,29 \times 10^{-12} \text{ M}$ . (Puntaje parcial sugerido: 5 puntos)

Aquí:  $[\text{Ca}^{2+}] = 3S + 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{PO}_4^{3-}] = 2S$ . Como la solubilidad en agua pura es mucho más baja que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  presente de entrada en la solución, entonces se puede suponer que la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en el equilibrio será  $10^{-2} \text{ M}$ . Reemplazando esto en la expresión de  $K_{ps}$ , se obtiene el valor de solubilidad informado.

(iii) La respuesta correcta es:  $[\text{PO}_4^{3-}] = 4,59 \times 10^{-12} \text{ M}$  (Puntaje parcial sugerido: 4 puntos)

El alumno deberá calcular, en primer lugar, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la orina, sabiendo que 400 mg de Ca se encuentran en 1,00 L. Entonces, con el dato de Ar del Ca se obtiene que  $[\text{Ca}^{2+}] = 9,98 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Luego, reemplazando este valor en la expresión de  $K_{ps}$ , se despeja la concentración de  $\text{PO}_4^{3-}$  que deben informar.