

Auspicio y financiación



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

22^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

3 DE SEPTIEMBRE DE 2012

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: 30 puntos)

(a) Cinamaldehído: $C_xH_yO_z$

$$x = \frac{0,8182 \cdot 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow x = 9$$

$$y = \frac{0,0606 \cdot 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow y = 8$$

$$z = \frac{0,1212 \cdot 132 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow z = 1$$

La fórmula del cinamaldehído es C_9H_8O . **Puntaje Parcial sugerido: 12 Puntos.**

(b) Alcohol cinámico: $C_9H_yO_z$

$$x = 9 \Rightarrow \%C = \frac{9 \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 100 = 80,60\%$$

$$\%H = 100 - (11,94\% + 80,60\%) \Rightarrow \%H = 7,46\%$$

$$y = \frac{0,0746 \cdot 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow y = 10$$

$$z = \frac{0,1194 \cdot 134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow z = 1$$

La fórmula del alcohol cinámico es $C_9H_{10}O$. **Puntaje Parcial sugerido: 9 Puntos.**

(c) p-hidroxicinamaldehído: $C_9H_yO_z$

$$x = 9 \Rightarrow \%C = \frac{9 \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot 100 = 72,97\%$$

$$\%H = 100 - (21,62\% + 72,97\%) \Rightarrow \%H = 5,41\%$$

$$y = \frac{0,0541 \cdot 148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow y = 8$$

$$z = \frac{0,2162 \cdot 148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \Rightarrow z = 2$$

La fórmula del p-hidroxicinamaldehído es $C_9H_8O_2$. **Puntaje Parcial sugerido: 9 Puntos.**

Ejercicio 2. (Puntaje total sugerido: 35 puntos)

(a) $2 \text{NaN}_3 (\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na} (\text{s}) + 3 \text{N}_2 (\text{g})$ **Puntaje parcial sugerido: 5 Puntos.**

(b) Será necesario que se formen n moles de N_2 gaseoso:

$$n = \frac{1 \text{ atm} \cdot 40 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}} \Rightarrow n = 1,665 \text{ moles } \text{N}_2$$

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, se necesitarán $2/3 n$ moles de NaN_3 .

$$\text{Masa de } \text{NaN}_3 = \frac{2}{3} \cdot 1,665 \text{ mol} \cdot (23 + 3 \cdot 14) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{NaN}_3} = 72,2 \text{ g}$$

Puntaje Parcial sugerido: 8 Puntos.

(c) $10 \text{Na} (\text{s}) + 2 \text{KNO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{O} (\text{s}) + 5 \text{Na}_2\text{O} (\text{s}) + \text{N}_2 (\text{g})$ **Puntaje parcial sugerido: 5 Puntos.**

(d) Es necesario calcular previamente los moles de NaN_3 :

$$n_{\text{NaN}_3} = 85,00 \text{ g} / (23 + 3 \cdot 14) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow n_{\text{NaN}_3} = 1,308 \text{ moles}$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la primera reacción, por cada mol de NaN_3 se obtienen 1,5 moles de N_2 y 1 mol de Na. A su vez, por cada mol de Na (según la estequiometría de la segunda reacción), se obtiene 0,1 mol de N_2 extra.

$$n_{\text{N}_2 \text{ total}} = (1,5 + 0,1) \cdot 1,308 \text{ mol} \Rightarrow n_{\text{N}_2 \text{ total}} = 2,093 \text{ moles}$$

$$\text{Luego se calcula la presión } P = \frac{2,093 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 303 \text{ K}}{33,0 \text{ L}} = 1,58 \text{ atm}$$

Puntaje parcial sugerido: 9 Puntos.

(e) Es necesario calcular previamente los moles de Na inicialmente formados en la primera reacción:

$$n_{\text{Na}} = n_{\text{NaN}_3} = 1,308 \text{ mol}$$

Teniendo en cuenta que, según la estequiometría de la segunda reacción, por cada mol de Na se necesitan $2/10$ moles de KNO_3 , la masa de necesaria será:

$$m_{\text{KNO}_3} = 1,308 \text{ mol} \cdot \frac{2}{10} \cdot (39,1 + 14 + 3 \cdot 16) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow m_{\text{KNO}_3} = 26,45 \text{ g}$$

Nota: Si se considera 20,00 g de Na, se necesitan 17,58 g de KNO_3

Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos.

Ejercicio 3. (Puntaje total sugerido: 35 puntos)

- (a) Los oxoácidos correspondientes son H_2SO_3 y H_2SO_4 , para SO_2 y SO_3 , respectivamente.

Puntaje parcial sugerido: 5 Puntos.

- (b) $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$
 $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

Puntaje parcial sugerido: 6 Puntos.

- (c) Dado que el S puede expandir el octeto (disminuyendo la carga formal), en estas especies pueden ser descritas por la contribución de más de una estructura de Lewis. En todos los casos, y como se especifica en el enunciado, se aceptará cualquiera de estas estructuras como respuesta.

Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos (3 puntos por cada una de las especies químicas pedidas).

- (d) SO_2 angular (la geometría electrónica es trigonal plana)
 SO_3 , trigonal plana
 SO_3^{2-} piramidal de base triangular (la geometría electrónica es tetraédrica)
 SO_4^{2-} tetraédrica

Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos (3 puntos por cada una de las especies químicas pedidas).

NIVEL 2 y 2-BIS.

Ejercicio 1. (Puntaje total sugerido: 30 puntos)

- (e) $\Pi = cRT \Rightarrow c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{1,54\text{Torr} / (760\text{Torr} \cdot \text{atm}^{-1})}{0,082\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}} = 8,3 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L} .$

Conociendo la concentración de la proteína y la masa y el volumen de proteína empleados para realizar el experimento, se puede calcular $M_r = 8841 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Puntaje Parcial sugerido: 10 Puntos.

- (f) Glicina: ácido 2-amino etanoico; Ácido Glutámico: ácido 2-amino 1,6-pentanodioico.

Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos.

- (g) El orden resulta fenilalanina < glicina < ácido glutámico. En el caso de la fenil alanina, el sustituyente R está conformado por un grupo fenilo, que es esencialmente no polar, y que interactúa básicamente por interacciones de dispersión. Por otro lado, tanto la glicina como el ácido glutámico poseen una estructura química polar conferida por los grupos amino y carboxílicos (ambos capaces de dar interacciones intermoleculares fuertes de tipo dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno), siendo el ácido glutámico un mayor portador de grupos carboxilatos lo cual le confiere mayor polaridad que la glicina.

Puntaje Parcial Sugerido: 5 puntos

- (h) La masa molar del GMS es $155 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. De ese modo, la concentración molal del GMS será $1\text{g} / (155\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) / 0,100\text{kg} = 0,0645 \frac{\text{mol}(\text{GMS})}{\text{kg}(\text{H}_2\text{O})}$. Teniendo la concentración de la solución, se puede calcular la temperatura de fusión fácilmente empleando los datos (es importante tener en cuenta que

cada mol de glutamato de sodio disocia dos moles de especies químicas en solución, por lo que $i=2$. El alumno debe notar esto). $\theta = i \times K_f \times c = 2 \times 1,86 \times 0,0645 = 0,24^\circ C \Rightarrow T_{fus} = -0,24^\circ C$.

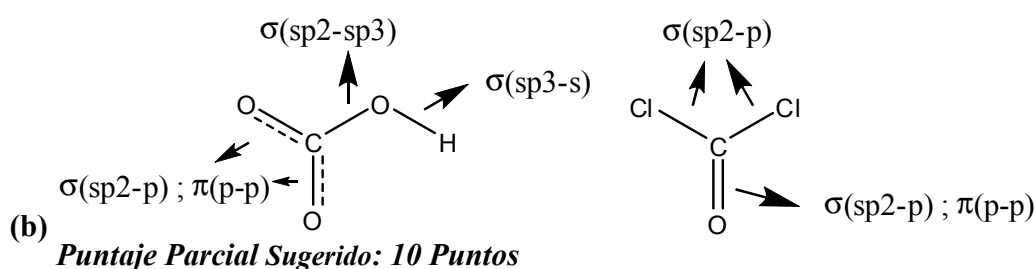
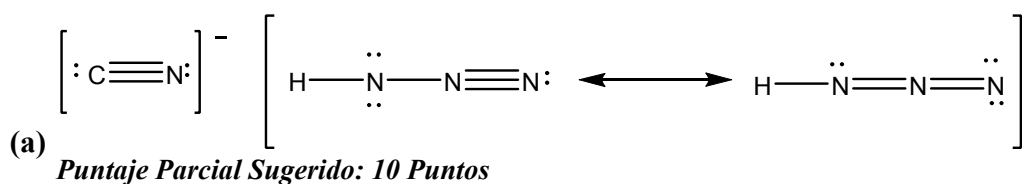
Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos

Ejercicio 2. (Puntaje Total Sugerido: 30 puntos)

- (a) Falso: Si bien en ambas especies hay 18 electrones de valencia a usar para realizar las estructuras de Lewis, en el caso del SO_2 el azufre central, al ser del tercer período, puede expandir el octeto para disminuir su carga formal, y la estructura de Lewis que más contribuye al enlace en este sistema es la que contiene dos dobles enlaces $S=O$. **Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos**
- (b) Verdadero: A presiones suficientemente bajas, cualquier sistema gaseoso se encuentra suficientemente diluido como para que las interacciones (atractivas y repulsivas) sean despreciables y los sistemas obedecen las leyes de gases ideales. **Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos**
- (c) Verdadero: Al ser el SO_2 una molécula polar y el CO_2 no (el alumno puede mostrar esto empleando estructuras de Lewis), y trabajar a presiones moderadas (puede estimarse la presión empleando gases ideales), las atracciones predominan en el sistema y se espera que por este motivo la $p(SO_2) < p(CO_2)$. **Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos**
- (d) Verdadero: Al bajar en el grupo, los electrones de valencia se encuentran cada vez más apantallados, sienten una menor carga nuclear efectiva, y consecuentemente es más sencillo removerlos, para producir la ionización. **Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos**
- (e) Verdadero: Se puede argumentar cualitativamente o cuantitativamente: 1- Cualitativo: La ecuación de esferas rígidas agrega un término b que da cuenta del volumen molecular de las especies del sistema, incorporando un término repulsivo a la ecuación de estado. De ese modo, al tener en cuenta sólo repulsiones, la presión del sistema debe ser mayor a la de gases ideales. 2- Cuantitativo:
- $$p^{ER} = \frac{RT}{\bar{V} - b}; p^{id} = \frac{RT}{p} \Rightarrow \frac{p^{ER}}{p^{id}} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} > 1 \Rightarrow p^{ER} > p^{id} \forall b \neq 0.$$

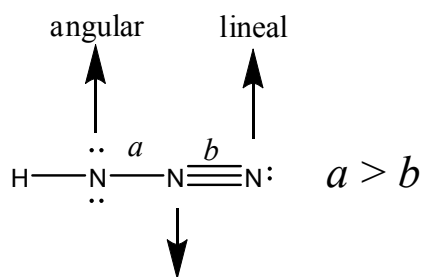
Puntaje Parcial Sugerido: 6 Puntos

Ejercicio 3. (Puntaje Total Sugerido: 40 Puntos)



- (c) Dos posibles moléculas son CO y N₂. Los alumnos deben justificar que ambas moléculas tengan la misma cantidad de electrones de valencia que el CN⁻, y al ser binucleares en todos los casos y poseer átomos del segundo período, todas tienen la misma distribución electrónica.

Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos



- (d) lineal
Puntaje Parcial Sugerido: 10 Puntos

Nivel 3.

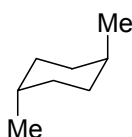
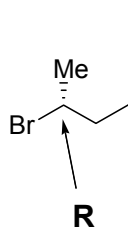
EJERCICIO 1. (Puntaje total: 40 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Ítem: 9 Puntos)

La relación de estereoisomería es la siguiente: el compuesto **A** es idéntico al compuesto **C**; el compuesto **B** es diastereómero de **A** y **C**. El compuesto **D** es un isómero estructural de **A**, **B** y **C**. (**Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta**).

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

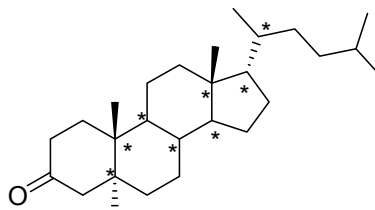
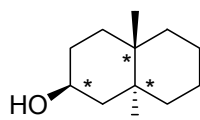
La respuesta correcta se indica a continuación (**Puntaje Parcial sugerido: 2 Puntos por cada respuesta correcta**).



El compuesto presenta un plano de simetría, por lo tanto no hay centros estereogénicos.

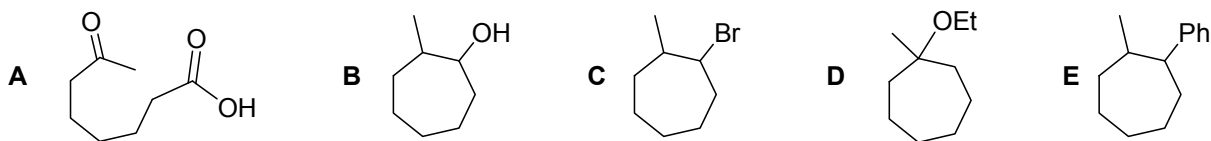
(c) (Puntaje Parcial del Ítem: 6 Puntos)

La respuesta correcta se indica a continuación (**Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta**).

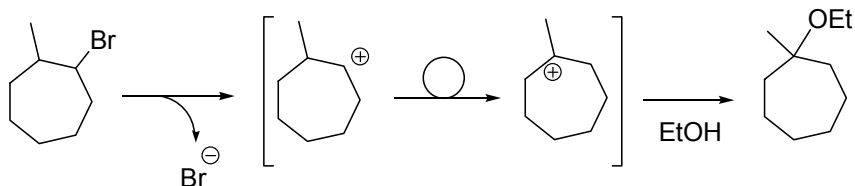


(d) (Puntaje Parcial del Ítem: 21 Puntos)

(i) Las estructuras correctas se indican a continuación (**Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada estructura correcta**).



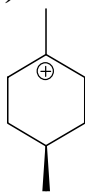
(ii) El mecanismo de reacción involucrado es el que se indica en el recuadro. (**Puntaje Parcial sugerido: 6 Puntos**).



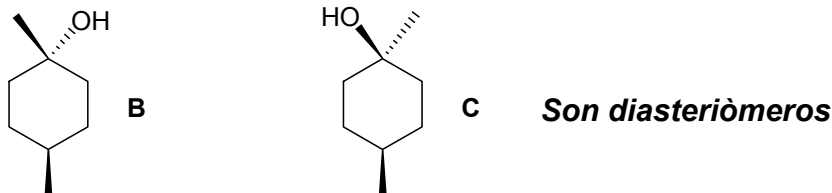
EJERCICIO 2. Puntaje total: 27 Puntos.

(i) La reacción involucra un mecanismo de *adición eletrofilica*. (**Se sugiere asignar 3 puntos**).

(ii) El intermediario es: (**Se sugiere asignar 5 puntos**).



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



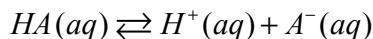
(iv) Los nombres son: (**Se sugiere asignar 3 puntos a cada nombre correcto**).

Compuesto **B**: *trans*-1,4-dimetil-1-ciclohexanol – Compuesto **C**: *cis*-1,4-dimetil-1-ciclohexanol.

EJERCICIO 3. Puntaje total: 33 Puntos.

a) (**Se sugiere asignar 5 puntos al cálculo correcto de la constante de acidez, K_a**)

Dado que el equilibrio ácido-base involucrado es el siguiente:



Entonces, en el equilibrio: $[A^-] = [H^+]$; $[HA] = 4,92 \times 10^{-2} M - [H^+]$ y $[H^+] = 2,88 \times 10^{-3} M$ (dato, $pH = 2,54$)

Reemplazando en K_a :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{4,92 \times 10^{-2} - [H^+]} = \frac{(2,88 \times 10^{-3})^2}{4,63 \times 10^{-2}}$$

$$\boxed{K_a = 1,79 \times 10^{-4}}$$

b) (Se sugiere asignar 7 puntos al cálculo correcto del volumen V_{HA})

Primero será necesario conocer la concentración de la solución diluida de HA ($[HA]_{diluida}$). Para ello, planteamos nuevamente la expresión de la K_a , sabiendo que $[H^+] = 2,00 \times 10^{-3} M$ (dato, $pH = 2,70$)

$$K_a = 1,79 \times 10^{-4} = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(2 \times 10^{-3})^2}{[HA]_{diluida} - 2 \times 10^{-3}}$$

Despejando, se obtiene que $[HA]_{diluida} = 2,43 \times 10^{-2} M$.

Para conocer V_{HA} , basta con saber que el número de moles de HA se mantiene constante durante la dilución, ya que sólo se agregó agua destilada. De esta manera, se cumple la siguiente igualdad:

$$\frac{[HA] \times V_{HA}}{1000 \text{ mL}} = \frac{[HA]_{diluida} \times V_{HA,diluida}}{1000 \text{ mL}}$$

Aquí, la única incógnita es V_{HA} , ya que $[HA] = 4,92 \times 10^{-2} M$; $[HA]_{diluida} = 2,43 \times 10^{-2} M$ y $V_{HA,diluida} = 100,0 \text{ mL}$.

Despejando se obtiene: $V_{HA} = 49,4 \text{ mL}$

c) (se sugiere asignar 7 puntos a la asignación correcta de la identidad del ácido HA, mostrando los cálculos realizados correspondientes. Si identifica al ácido pero no muestra los cálculos, se sugiere asignar 3 puntos)

A partir del dato de la concentración expresada en unidades de % p/p, basta con conocer los M_r de los distintos ácidos citados para calcular la concentración molar que tendría cada solución. Es decir, aquel ácido que cumpla que una concentración de 0,2665 % p/p es equivalente a $4,92 \times 10^{-2} M$, será justamente HA.

Dado que la densidad de la solución de HA es 1,00 g/mL, entonces 0,2665 g de HA en 100 g de solución es equivalente a 0,2665 g de HA en 100 mL de solución. El HCl se descarta, ya que es un ácido fuerte. La expresión general para pasar de concentración expresada en % p/V (ó % p/p para densidad igual a 1,00 g/mL) es:

$$[HA] = \frac{\text{moles de HA}}{1000 \text{ mL}} = \frac{\text{g de HA}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1}{M_r, HA} \times 10$$

Para HF, dado que su M_r es igual a 20 g/mol, esto daría una $[HF] = 0,113 M$.

Para ácido fórmico (HCOOH), dado que su M_r es igual a 46 g/mol, esto daría una $[HCOOH] = 4,92 \times 10^{-2} M$.

Para ácido acético (CH₃COOH), dado que su M_r es igual a 60 g/mol, $[CH_3COOH] = 4,44 \times 10^{-2} M$.

De esta manera, resulta claro que: $HA = \text{ácido fórmico (HCOOH)}$

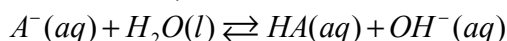
d) (se sugiere asignar 10 puntos al cálculo correcto del pH de la solución resultante)

Cuando se mezcla una solución de HA con otra solución de NaOH, ocurre una neutralización (parcial o total, de acuerdo a la cantidad de NaOH agregada). Para conocer en qué medida ocurrió la neutralización, es necesario calcular, en primer lugar, las concentraciones molares de ácido y de base, corregidas por el efecto de la dilución:

$$[HA]_{total} = [HA] + [A^-] = \frac{4,92 \times 10^{-2} M \times V_{HA}}{V_{total}} = \frac{4,92 \times 10^{-2} M \times 25 \text{ mL}}{35 \text{ mL}} = 3,51 \times 10^{-2} M$$

$$[NaOH] = [Na^+] = \frac{\text{g de NaOH}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1}{M_r, NaOH} \times 10 \times \frac{V_{NaOH}}{V_{total}} = \frac{0,123 M \times 10 \text{ mL}}{35 \text{ mL}} = 3,51 \times 10^{-2} M$$

Dado que la concentración de NaOH agregada es idéntica a la concentración de HA, entonces, el problema se reduce a calcular el pH de una solución de NaA $3,51 \times 10^{-2} M$. Como el anión A^- hidroliza en agua:



El pH de la solución será básico, y se puede conocer sabiendo que $[HA] = [OH^-]$; $[A^-] = 3,51 \times 10^{-2} M - [OH^-]$ y $K_a = 1,79 \times 10^{-4}$. A partir del equilibrio ácido-base, entonces:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = 5,56 \times 10^{-11} = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{3,51 \times 10^{-2} - [OH^-]}$$

Queda una expresión cuadrática en $[OH^-]$. De resolverla, se obtiene que $[OH^-] = 1,40 \times 10^{-6} M$.

De esta manera: **pH = 8,14**

Aclaración: se sugiere no penalizar si el alumno calculó mal la K_a en el ítem a), pero fue consistente en su razonamiento.

e) (se sugiere asignar 4 puntos a la identificación del pH de la solución resultante, mostrando los cálculos que se muestran en esta resolución. En caso que identifique el pH sin mostrar cálculos, se sugiere asignar 2 puntos)

Para conocer si el pH de la solución mezcla será ácido, neutro o básico, sólo es necesario calcular las concentraciones de HA y de NaOH totales, luego de la dilución:

$$[HA] = \frac{2,46 \times 10^{-2} M \times V_{HA}}{V_{total}} = \frac{2,46 \times 10^{-2} M \times 25 mL}{30 mL} = 2,05 \times 10^{-2} M$$
$$[NaOH] = \frac{3,75 \times 10^{-2} M \times V_{NaOH}}{V_{total}} = \frac{3,75 \times 10^{-2} \times 5 mL}{30 mL} = 6,25 \times 10^{-3} M$$

Se ve claramente, que la cantidad de NaOH agregada es menor que la de HA.

Con lo cual se habrá titulado parcialmente el HA y se puede estimar que:

$$[A^-]_{equilibrio} = [Na^+] = 6,25 \times 10^{-3} M$$

$$[HA]_{equilibrio} = 2,05 \times 10^{-2} M - 6,25 \times 10^{-3} M = 1,43 \times 10^{-2} M$$

Dado que las concentraciones del ácido y de su base conjugada son del mismo orden, se puede deducir que el pH será cercano al pKa (pKa = 3,75).

De esta manera: **El pH de la solución resultante será ACIDO**