



## 22ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

1 DE OCTUBRE DE 2012

RESPUESTAS

(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

### NIVEL 1.

#### EJERCICIO 1. (26 Puntos)

(a) Reacción de combustión completa:  $C_6H_{12}O_6(s) + 6 O_2(g) \rightarrow 6 CO_2(g) + 6 H_2O(g)$

(Se sugiere asignar 6 puntos y penalizar con 2 puntos si no se especifican los estados de agregación de reactivos y productos.)

(b) Reacción de combustión incompleta:  $C_6H_{12}O_6(s) + 3 O_2(g) \rightarrow 6 CO(g) + 6 H_2O(g)$

(Se sugiere asignar 6 puntos y penalizar con 2 puntos si no se especifican los estados de agregación de reactivos y productos.)

(c) Se oxida el combustible,  $C_6H_{12}O_6(s)$ , y se reduce el oxígeno,  $O_2$ .

(Se sugiere asignar 6 puntos.)

(d) Posibles respuestas:



(Se sugiere asignar 8 puntos, 4 puntos por cada estructura correcta.)

#### EJERCICIO 2. (34 Puntos)

(a) A partir de la entalpía de combustión de la madera,  $\Delta_c H^0$  ( $C_6H_{12}O_6$ ), y la masa molar de  $C_6H_{12}O_6$ , teniendo en cuenta el cambio de unidades, se tiene que el calor liberado, Q, expresado en calorías por kg de madera será:

$$Q (\text{cal} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{-\Delta_c H^0 (C_6H_{12}O_6)}{Mr C_6H_{12}O_6} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{\text{kJ}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}}$$

$$Q (\text{cal} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{2808 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{\text{kJ}} \cdot \frac{1 \text{ cal}}{4,18 \text{ J}}$$

$$Q (\text{cal} \cdot \text{kg}^{-1}) = 3,7 \cdot 10^6 \text{ cal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(Se sugiere asignar 6 puntos por la respuesta correcta, tomando 4 puntos si el cálculo es esencialmente correcto pero no se informa en las unidades pedidas.)

(b) A partir de la densidad de cada tipo de madera y el contenido de  $C_6H_{12}O_6$  presente en la misma se calcula el calor producido en la combustión (Q combustión), al cual se debe restar la energía utilizada para la

evaporación del agua correspondiente al contenido de humedad del leño (Q consumido) para obtener el calor neto liberado en el proceso (Q liberado):

Para el ejemplo de la madera de Quebracho:

$$Q_{\text{combustión}} [\text{cal} \cdot \text{m}^{-3}] = 710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,875 \cdot 3,7 \cdot 10^6 \text{ cal} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$Q_{\text{combustión}} = 2,30 \cdot 10^9 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$Q_{\text{consumido}} [\text{cal} \cdot \text{m}^{-3}] = 710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,125 \cdot 40,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ cal}}{4,18 \text{ kJ}} \cdot \frac{55,56 \text{ mol}}{\text{kg}}$$

$$Q_{\text{consumido}} = 4,8 \cdot 10^7 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$Q_{\text{liberado}} = Q_{\text{combustión}} - Q_{\text{consumido}}$$

$$Q_{\text{liberado}} (\text{Quebracho}) = 2,25 \cdot 10^9 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-3}$$

Para la madera de Sauce, siguiendo un razonamiento análogo, se calcula un calor liberado:

$$Q_{\text{liberado}} (\text{Sauce}) = 1,61 \cdot 10^9 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-3}$$

(Se sugiere asignar 8 puntos).

(c) Se calcula el calor liberado por 1kg de madera de sauce ( $Q_{1\text{kg de sauce}}$ ) y se calcula a partir del calor específico del aire y los moles totales de aire, la diferencia de temperatura teóricamente alcanzada de la siguiente forma:

$$Q_{1\text{kg de sauce}} [\text{J}] = \frac{1,61 \cdot 10^9 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-3}}{710 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 1 \text{ kg} \cdot \frac{4,18 \text{ J}}{\text{cal}} = 9,48 \cdot 10^6 \text{ J}$$

$$n_{\text{aire}} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 90000 \text{ L}}{0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 278 \text{ K}} = 3948 \text{ moles}$$

$$Q_{1\text{kg de sauce}} = C_{\text{esp aire}} \cdot n_{\text{aire}} \cdot \Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{9,48 \cdot 10^6 \text{ J}}{3948 \text{ mol} \cdot 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 115,4 \text{ K}$$

Respuesta: con el supuesto de que todo el calor se emplea para aumentar la temperatura del aire de la cabaña, se calcula una temperatura máxima alcanzada de 120,4 °C.

(Se sugiere asignar 8 puntos).

(d) No es correcta esa suposición. Gran parte del calor liberado por la combustión del leño causará el aumento de temperatura de las paredes, techo, piso y muebles de la cabaña, incluyendo al propio hogar a leña. Por este motivo la temperatura alcanzada en el ambiente será mucho menor a la calculada en el ítem c (el  $\Delta T$  resultará menor).

$$Q_{1\text{kg de sauce}} = (C_{\text{esp aire}} \cdot n_{\text{aire}} + C_{\text{esp } x} \cdot n_x + C_{\text{esp } y} \cdot n_y + \dots) \Delta T$$

(Se sugiere asignar 4 puntos).

(e) A fin de realizar los cálculos estequiométricos, se calcula el número de moles de  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ :

$$n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{1000 \text{ g} \cdot (1 - 0,228)}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4,79 \text{ moles}$$

A partir de esto, se calculan los moles de oxígeno consumidos:

$$n_{\text{O}_2} = 6 n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 25,7 \text{ moles}$$

Los moles de oxígeno que había inicialmente (20% en el aire presente en la cabaña):

$$n_{O_2 \text{ iniciales}} = 3948 \text{ moles} \cdot 0,2 = 789,6 \text{ moles}$$

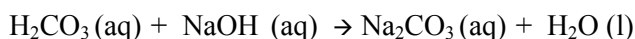
Luego, el % final de oxígeno será:

$$\% O_2 = \frac{(789,6 - 25,7) \text{ moles}}{3948 \text{ moles totales}} \cdot 100 \rightarrow \% O_2 = 19,2 \%$$

(Se sugiere asignar 8 puntos y no realizar doble penalización si en el Ejercicio 1 no fue correcta la estequiometría de la reacción de combustión o bien en el ítem c del presente ejercicio no fue calculado correctamente el número de moles de aire y se arrastra error por cualquiera de estos motivos).

### EJERCICIO 3.

(a) Aquí se espera que los alumnos sean capaces de reflejar en ecuaciones químicas los procesos que ocurren al burbujear  $CO_2(g)$  en solución acuosa.



Pueden escribir la reacción de formación del carbonato ácido en vez de carbonato.

(Se sugiere asignar 8 puntos.)

(b) Se puede calcular inicialmente el número de moles de NaOH necesarios:

$$n_{NaOH} = 5,00 \text{ L} \cdot 0,050 \text{ moles L}^{-1} = 0,250 \text{ moles}$$

Si el NaOH tuviera una pureza del 100%, la masa necesaria sería:

$$m_{NaOH, 100\%} = 0,250 \text{ mol} \cdot 40,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10,00 \text{ g}$$

Dado que el sólido tiene una pureza del 99,7%, se necesitarán:

$$m_{NaOH, 99,7\%} = \frac{10,00 \text{ g}}{0,997} = 10,03 \text{ g}$$

(Se sugiere asignar 12 puntos, considerando la mitad del puntaje si no tiene en cuenta la pureza del sólido)

(c) Para calcular el pH se calcula la concentración de  $H^+$  en la solución de NaOH 0,05 M:

$$[OH^-] = 0,050 \quad (\text{por ser una base fuerte})$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = 2 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{Luego} \quad \text{pH} = -\log [H^+] = 12,7 \quad (\text{por definición de pH})$$

(Se sugiere asignar 8 puntos.)

(d) Se calculan los moles de Ftalato ácido de potasio:

$$n_{KC_2H_2O_4} = \frac{207,4 \text{ mg}}{(39,1 + 8 \times 12 + 5 + 4 \times 16) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 1,016 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

Luego, si se requieren 20,45 mL de solución de NaOH, la concentración del hidróxido será:

$$[\text{NaOH}] = \frac{1,016 \cdot 10^{-5} \text{ moles}}{20,45 \text{ mL}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,0197 \text{ M}$$

(Se sugiere asignar 12 puntos.)

NIVEL 2.

**EJERCICIO 1. (40 Puntos)**

- (a) Conociendo la entalpía de fusión del hielo, se puede determinar el calor liberado por la reacción, y relacionar el mismo con la entalpía de formación del  $\text{Na}_2\text{O}$ :

$$n_{\text{hielo}} \Delta U_{\text{fus}}(\text{hielo}, 273\text{K}) = -n_{\text{Na}_2\text{O}} \Delta U_f(\text{Na}_2\text{O}, 273)$$

$$\frac{108\text{g}}{18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times (6,008\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -0,087\text{mol} \times \Delta U_f(\text{Na}_2\text{O}, 273)$$

$$\Delta U_f(\text{Na}_2\text{O}, 273) = -414,55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**(10 Puntos Sugeridos)**

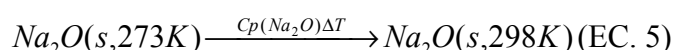
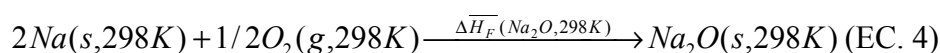
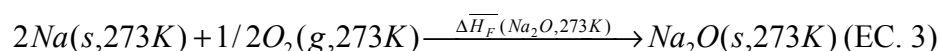
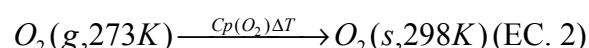
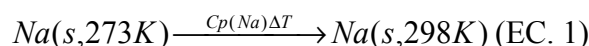
- (b) Se puede calcular  $\Delta H$  a partir de la relación entre U y H presentada como dato del problema, empleando los moles gaseosos de  $\text{O}_2$  que se consumen para conseguir el término  $(\Delta n)RT$ .

$$\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}, 273) = \Delta U_f(\text{Na}_2\text{O}, 273) + (\Delta n)RT = -414,55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + \frac{(-0,5\text{mol})8,314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot 273\text{K}}{1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}}$$

$$\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}, 273) = -415,68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**(10 Puntos Sugeridos)**

- (c) Se puede determinar el  $C_p(\text{Na}_2\text{O})$  a partir de los  $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O})$  y los  $C_p$  del Na y el  $\text{O}_2$ :



Observando las ecuaciones, se puede concluir lo siguiente:

$$\text{(EC. 5)} = \text{(EC. 4)} + 2\text{(EC. 1)} + 0,5\text{(EC. 2)} - \text{(EC. 3)}$$

$$C_p(\text{Na}_2\text{O})\Delta T = \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K}) + 2C_p(\text{Na})\Delta T + 0,5C_p(\text{O}_2)\Delta T - \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{O}, 273\text{K})$$

$$C_p(\text{Na}_2\text{O}) = 146,17\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

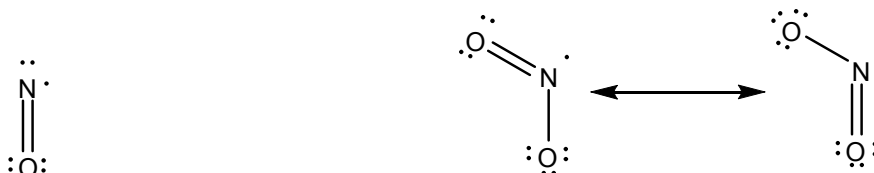
**(10 Puntos Sugeridos; este ítem es de mayor complejidad que los anteriores, y puede emplearse para discriminar al mejor Exámen Zonal del área. Se recomienda no asignarle puntaje demasiado elevado)**

- (d)  $\Delta S$  del proceso será negativo, debido a que la reacción procede consumiendo moles de gases de oxígeno. Teniendo en cuenta que  $\Delta H$  es negativo y  $\Delta S$  es negativo, no es posible determinar el signo de  $\Delta G$  de la reacción. Igualmente la reacción procede y de hecho la formación del óxido es completa, por lo que necesariamente  $\Delta G$  debe ser negativo. Los metales alcalinos reaccionan con el aire desprendiendo mucho calor, y la energía libre de Gibbs termina siendo dominada por el término entálpico en estos sistemas.

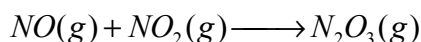
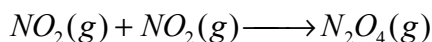
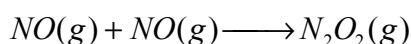
(10 Puntos Sugeridos)

### EJERCICIO 2. (40 Puntos)

- (a) Realizando un análisis de cómo varían las velocidades iniciales cambiando las concentraciones iniciales, se encuentra que la reacción es de orden 2 en NO y orden 1 en  $H_2$ . Es importante que el estudiante muestre los cálculos con los que llega a obtener los órdenes. (10 Puntos Sugeridos)
- (b)  $k = 2,9 \times 10^2 \text{ M}^{-2}\text{seg}^{-1}$ . (5 Puntos Sugeridos. Sólo 1 Punto en caso de presentar mal las unidades de la constante)
- (c) Las estructuras de Lewis se presentan a continuación. En ambos casos, el electrón desapareado se localiza sobre el átomo de nitrógeno. (15 Puntos Sugeridos)



- (d) Reacciones de formación: (5 Puntos Sugeridos)



- (e) Por un lado, estas reacciones presentan equilibrio y se favorecen a bajas temperaturas, lo que indica que el  $\Delta H < 0$ . Igualmente, el ejercicio solicita que se argumente en términos de energía de enlace, y la forma de justificarlo es pensar que en las dimerizaciones, no se rompe ningún enlace químico si no que solamente se forma un nuevo enlace N-N. Teniendo en cuenta que las energías de enlace son siempre de signo negativo (procesos exotérmicos), necesariamente el  $\Delta H_{\text{rxn}}$  debe ser negativo. (5 Puntos Sugeridos)

### EJERCICIO 3. (20 Puntos)

- (a) A presiones suficientemente altas todos los gases poseen volúmenes molares mayores que los determinados por leyes de idealidad debido a que en estas condiciones, son las repulsiones las principales interacciones intermoleculares, generando que en promedio las moléculas tiendan a separarse y consecuentemente el volumen molar aumente. (5 Puntos Sugeridos)
- (b) Esto se debe a que las interacciones intermoleculares MeOH-MeOH / EtOH-EtOH / MeOH-EtOH son diferentes en magnitud, generando que en la mezcla de estas especies presenten desviaciones respecto a las leyes de idealidad. (5 Puntos Sugeridos)

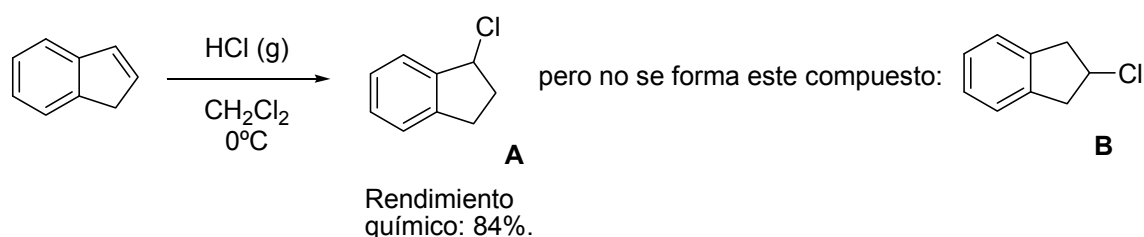
- (c) En las reacciones termomoleculares concertadas (o sea, en las cuales el mecanismo se puede describir como un único paso fundamental que involucra la colisión de 3 especies químicas al mismo momento), el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius es un número muy pequeño ( $A$  es el factor de colisiones, y da cuenta de la probabilidad de que se produzcan colisiones efectivas que generen el producto de reacción). De ese modo, para que la reacción se produzca y sea observable, se necesita que la energía de activación de la misma sea extremadamente baja, de tal modo que se “ayude” a que la constante de velocidad sea apreciable. (5 Puntos Sugeridos)
- (d) El proceso de desorción de HF de la solución, implica la ruptura de interacciones intermoleculares presentes en la fase líquida que estabilizan al sistema. De ese modo, el proceso posee un costo energético, y  $\Delta H > 0$ . (5 Puntos Sugeridos)

## NIVEL 2-BIS.

### Ejercicios 1 y 2 idénticos a los de Nivel 2.

### EJERCICIO 3. (20 Puntos)

(a) Tú cuentas con el siguiente resultado experimental:



¿Cómo justificarías este hecho experimental? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero. (Se sugiere 3 Puntos por la respuesta correcta)

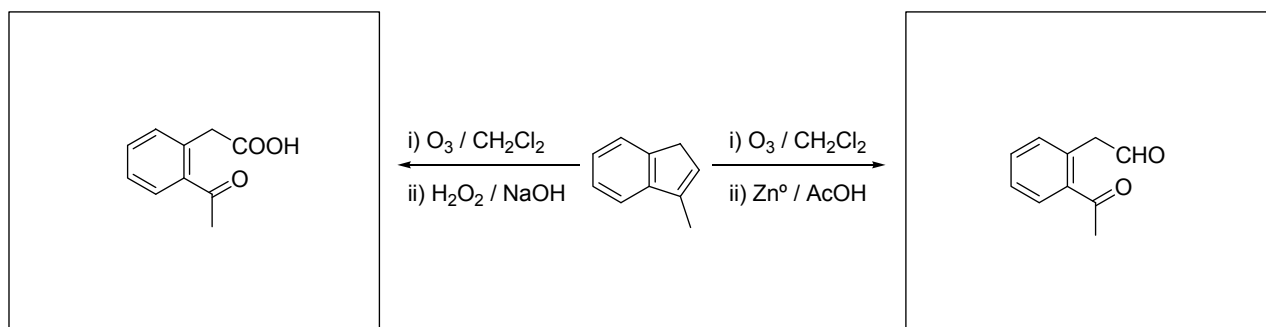
(i) El compuesto **B** no se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario.

(ii) El compuesto **A** se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario y bencílico.

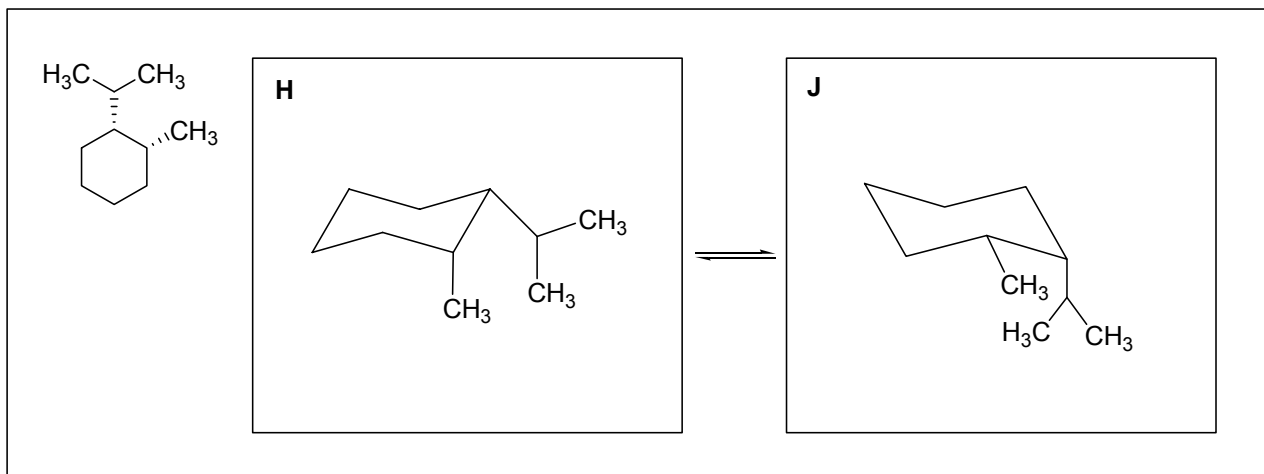
(iii) Solamente el compuesto **A** se forma por que el ion cloronio ( $\text{Cl}^+$ ) está estabilizado por resonancia.

(iv) Solamente el compuesto **A** se forma por que la reacción sigue la regioquímica anti Markovnikov.

(b) Dibuja las estructuras de los productos que se forman en las siguientes reacciones en los correspondientes recuadros. (Se sugiere 4 Puntos por cada estructura correcta)



(c) Dibuja el equilibrio conformacional para el siguiente ciclohexano 1,2-disustituido, en el correspondiente recuadro.  
(Se sugiere 3 Puntos por cada conformero correcto)



(d) ¿Cuál de los dos conformeros **H** y **J** es el más estable? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero. (Se sugiere 3 Puntos por la respuesta correcta)

- (i) Ninguno de los dos conformeros son estables.
- (ii) El conformero **H** es el más estable.
- (iii) El conformero **J** es el más estable.
- (iv) Ambos conformeros **H** y **J** son estables.

### NIVEL 3.

#### EJERCICIO 1. (33 Puntos)

(a) (1) La respuesta correcta es:

(Se sugiere 3 Puntos por la respuesta correcta)

- (i) El compuesto **B** no se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario.
- (ii) El compuesto **A** se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario y bencílico.
- (iii) Solamente el compuesto **A** se forma por que el ion cloronio ( $\text{Cl}^+$ ) está estabilizado por resonancia.
- (iv) Solamente el compuesto **A** se forma por que la reacción sigue la regioquímica anti Markovnikov.

(2) La respuesta correcta es:

(Se sugiere 3 Puntos por la respuesta correcta)

(i) Se forman **dos** estereoisómeros y son diastereoisómeros.

(ii) No se forman estereoisómeros.

(iii) Se forman **dos** estereoisómeros y son enantiómeros.

(iv) Se forma enantioselectivamente **un** único enantiómero.

**(b) (1)** Las respuestas correctas son:

**(Puntaje total del ítem: 6 Puntos; Se sugiere 3 Puntos por cada respuesta correcta)**

(i) El compuesto **C** es el más reactivo frente al ion  $\text{Ag}^+$  porque se forma un carbocatión alílico.

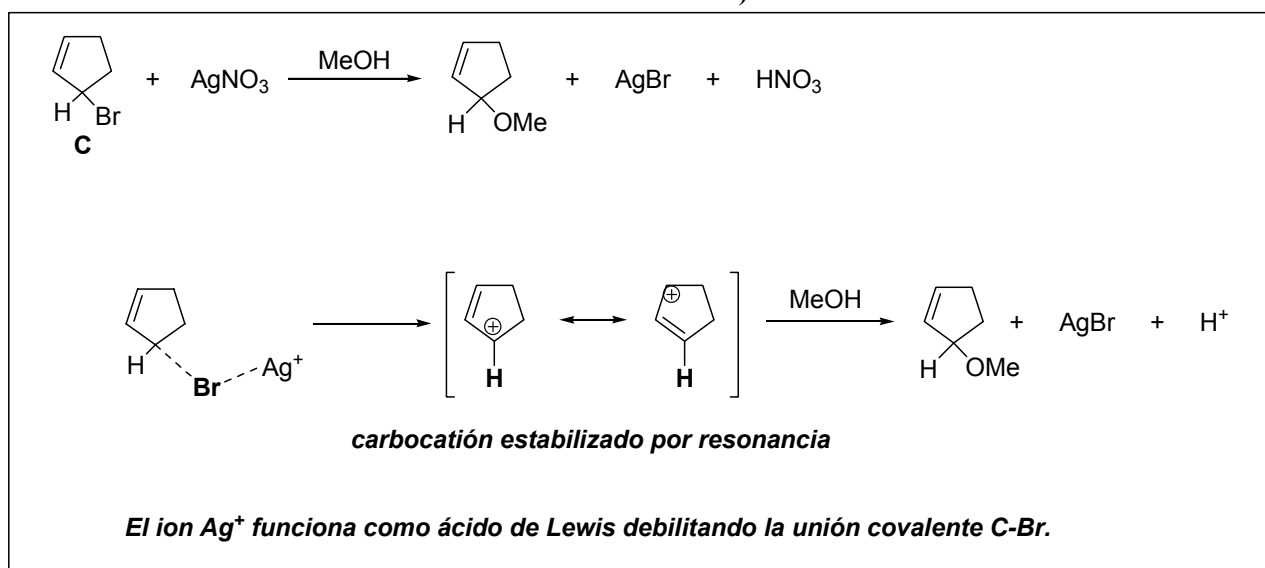
(ii) El compuesto **B** presenta la misma reactividad que el compuesto **C** frente al ion  $\text{Ag}^+$ .

(iii) El compuesto **A** es el menos reactivo por que el carbocatión que se forma no es aromático.

(iv) El comportamiento de **A**, **B** y **C** frente al ion  $\text{Ag}^+$  depende del efecto estérico del átomo de bromo.

**(2)** El mecanismo de la reacción es el que se muestra en el esquema y corresponde a una reacción de tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$  catalizada por ácido.

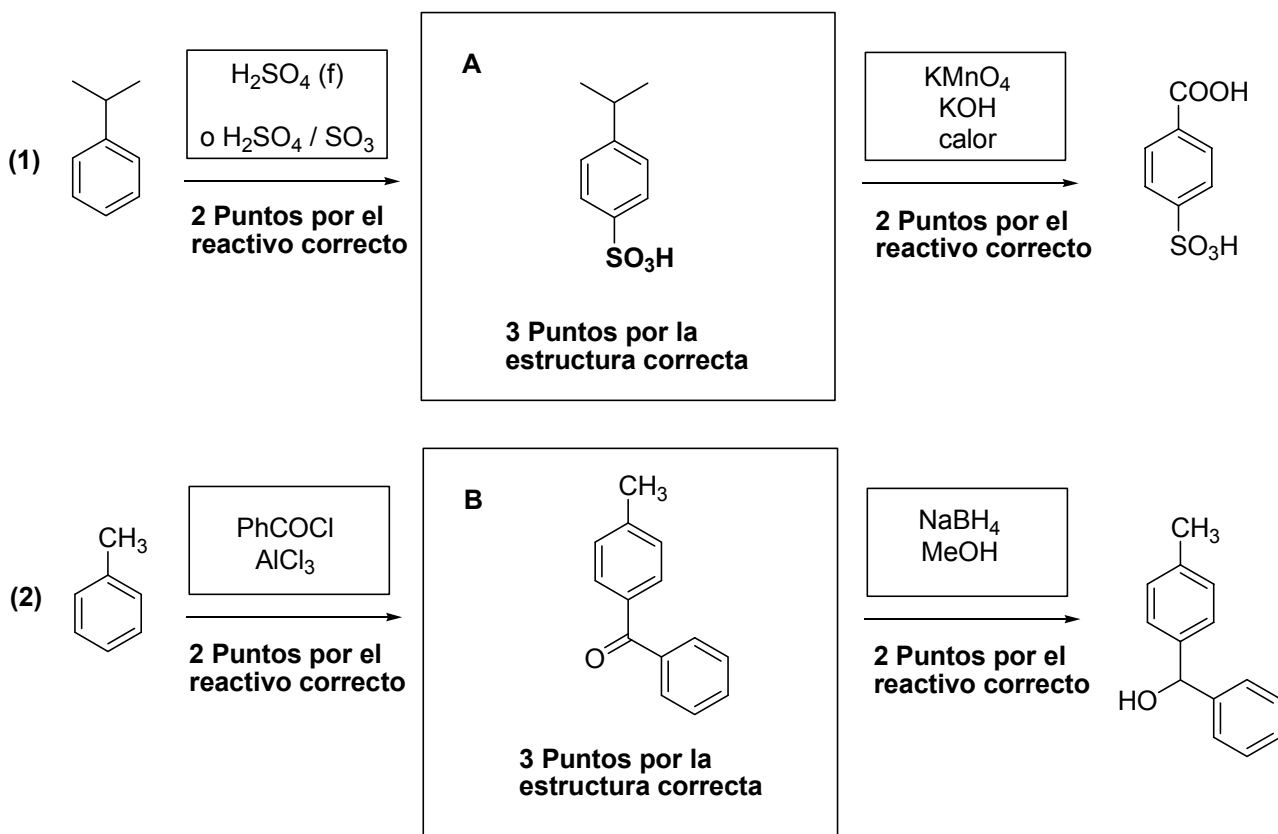
**(Puntaje total del ítem: 7 Puntos; se sugiere 5 Puntos para el mecanismo general y 2 Puntos por las estructuras de resonancia del intermediario carbocatiónico)**



**(c)** Las respuestas correctas se indican en los correspondientes recuadros.

**(Se sugieren 14 Puntos totales para este ítem; los puntajes parciales se indican en el esquema)**

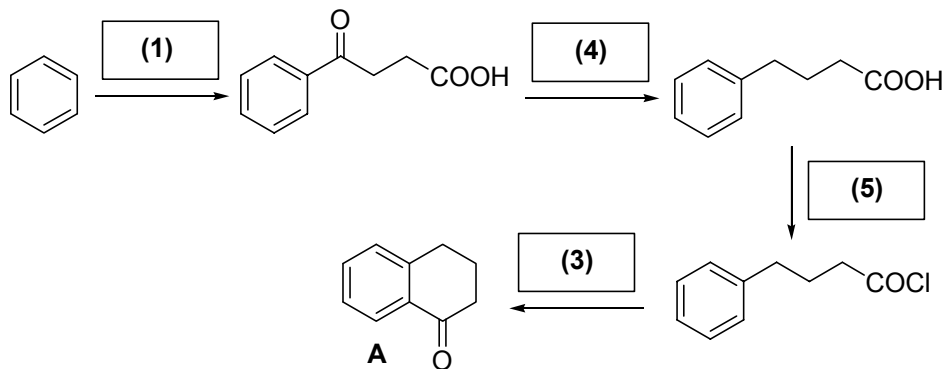




## EJERCICIO 2. (30 Puntos)

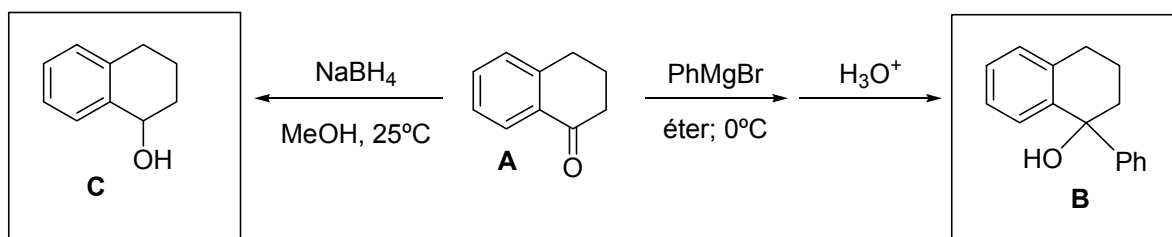
(i) Los reactivos correctos se indican en el esquema.

(Se sugieren 12 Puntos totales para el ítem; se sugieren 3 Puntos por cada reactivo correcto)

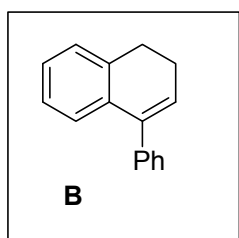


(ii) Las estructuras correctas se indican en el esquema.

(Se sugieren 10 Puntos totales; 5 Puntos por cada estructura correcta)



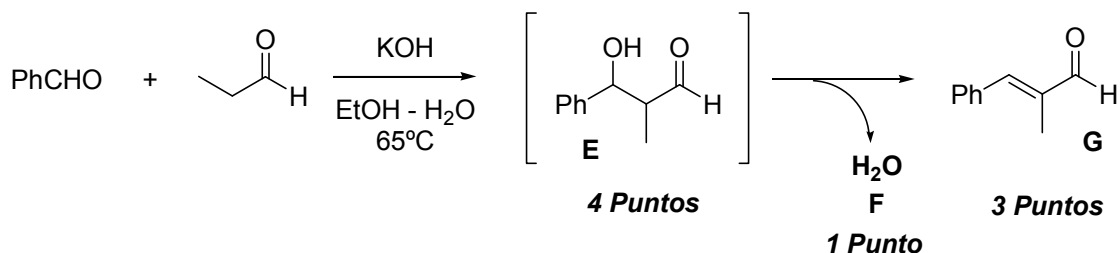
Si el estudiante propone como estructura alternativa de B, el producto de deshidratación, también se debe considerar correcta la respuesta.



**Estructura alternativa correcta.**

(iii) Las estructuras de los compuestos E, F y G se muestran en el esquema.

(Se sugieren 8 Puntos totales; los puntajes parciales se indican en el esquema)



### EJERCICIO 3. (37 puntos)

(a) Puntaje total del ítem: 28 puntos

(i) **Respuesta:**  $\text{NH}_3$  y  $\text{HCl}$  (1 punto)

Sabiendo que para poder preparar un buffer de un dado pH se necesita un par ácido-base conjugado con  $\text{pK}_a = \text{pH} \pm 1$ , será conveniente elegir  $\text{NH}_3$  y  $\text{HCl}$ .

(ii) **Respuesta:** el par ácido-base que regulará a  $\text{pH} = 8,70$  será, entonces  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ . (2 puntos)

(iii) **Respuesta:**  $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 0,2754$  (3 puntos)

Dado que tenemos una solución reguladora concentrada y que el pH presenta un valor intermedio, para realizar el cálculo es posible utilizar la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Reemplazando en la ecuación de Henderson con  $\text{pH} = 8,70$  y  $\text{pK}_a = 14 - \text{pK}_b = 9,26$ , se obtiene que el cociente [base conjugada] / [ácido conjugado] =  $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+] = 0,2754$ .

(iv) **Respuesta:**  $V_{\text{NH}_3} = 280,3 \text{ mL}$  ;  $V_{\text{HCl}} = 219,7 \text{ mL}$  (8 puntos; se sugiere asignar 4 puntos por cada volumen informado correctamente)

A continuación se presenta una posible resolución del ítem. El estudiante podrá llegar al mismo resultado final, empleando otra metodología.

La concentración total del buffer estará dada por:

$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{inicial}} V_{\text{NH}_3}}{V_{\text{final}}} = \frac{2M V_{\text{NH}_3}}{500 \text{ mL}}$$

A partir de la relación  $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4^+]$  hallada en el ítem anterior:

$$[NH_3] + [NH_4^+] = 0,2754[NH_4^+] + [NH_4^+] = 1,2754[NH_4^+] = \frac{2M V_{NH_3}}{500 mL}$$

Luego,  $[NH_4^+]$  va a estar dada por la concentración de HCl agregada:

$$[Cl^-] = [NH_4^+] = \frac{[HCl]_{inicial} V_{HCl}}{V_{final}} = \frac{2M V_{HCl}}{500 mL}$$

Y como se conoce que el  $V_{final} = 500 mL = V_{NH_3} + V_{HCl}$ , entonces:

$$[NH_4^+] = \frac{2M V_{HCl}}{500 mL} = \frac{2M (500 mL - V_{NH_3})}{500 mL}$$

$$1,2754[NH_4^+] = 1,2754 \left( \frac{2M (500 mL - V_{NH_3})}{500 mL} \right) = \frac{2M V_{NH_3}}{500 mL}$$

De esta manera, la única incógnita es  $V_{NH_3}$ . Despejando se obtiene que  $V_{NH_3} = 280,3 mL$ . Y sabiendo que  $V_{NH_3} + V_{HCl} = 500 mL$ , se obtiene que  $V_{HCl} = 219,7 mL$ .

(v) **Respuesta:**  $\Delta pH = -0,02$  (6 puntos; se sugiere asignar 4 puntos si el valor informado es 0,02, pero positivo; se sugiere asignar 2 puntos si hace correctamente el cálculo del pH luego del agregado de HCl, pero no realiza el cálculo de  $\Delta pH$ )

A continuación se presenta una posible resolución del ítem. El estudiante podrá llegar al mismo resultado final, empleando otra metodología.

Para conocer el valor de  $\Delta pH$  primero es necesario calcular el pH final, es decir, luego del agregado de la solución de HCl. Para ello, hay que considerar que a 100 mL de la solución reguladora se le agregan 10 mL de una solución  $9,25 \times 10^{-2} M$  de HCl, es decir, hay un efecto de dilución. A partir de los volúmenes calculados en el ítem anterior, es posible calcular, en primer lugar, las concentraciones de  $NH_3$  y  $NH_4^+$  en la solución reguladora de  $pH = 8,70$ :

$$[NH_4^+] = \frac{2M V_{HCl}}{500 mL} = \frac{2M (219,7 mL)}{500 mL} = 0,879M$$

$$[NH_3] = \frac{2M V_{NH_3}}{500 mL} - \frac{2M V_{HCl}}{500 mL} = \frac{2M (280,3 mL)}{500 mL} - \frac{2M (219,7 mL)}{500 mL} = 0,242M$$

Considerando solamente la dilución (es decir, pasar de 100 mL a 110 mL finales):

$$[NH_4^+] = \frac{0,879M \cdot 100 mL}{110 mL} = 0,799M \quad y \quad [NH_3] = \frac{0,242M \cdot 100 mL}{110 mL} = 0,220M$$

Ahora, por el agregado de HCl, la concentración de  $NH_4^+$  aumentará y la de  $NH_3$  disminuirá, de acuerdo a la cantidad de HCl agregada:

$$[NH_4^+] = 0,799M + [HCl]_{agregada} = 0,799M + \frac{9,25 \times 10^{-2} M \cdot 10 mL}{110 mL} = 0,807M$$

$$[NH_3] = 0,220M - [HCl]_{agregada} = 0,220M - \frac{9,25 \times 10^{-2} M \cdot 10 mL}{110 mL} = 0,212M$$

Reemplazando en la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,26 + \log \frac{[0,212M]}{[0,807M]}$$

Se obtiene que el pH, luego del agregado de HCl, es 8,68.

Por lo tanto, el  $\Delta pH = pH \text{ final} - pH \text{ inicial} = -0,02$ .

(vi) **Respuesta:**  $\Delta pH = +0,06$  (5 puntos; se sugiere asignar 4 puntos si el valor informado es correcto pero negativo; se sugiere asignar 2,5 puntos si el estudiante calcula correctamente el valor del pH final pero no informa el valor de  $\Delta pH$ )

A continuación se presenta una posible resolución del ítem. El estudiante podrá llegar al mismo resultado final, empleando otra metodología.

Aquí no hay efecto de dilución, ya que el NaOH agregado es sólido y se aclara que no hay variación de volumen.

La concentración de NaOH agregada estará dada por:

$$[NaOH]_{\text{agregada}} = \frac{m_{NaOH \text{ agregada}}}{Mr_{NaOH}} \frac{1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} \frac{1}{L} = \frac{55 \times 10^{-3} \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} \frac{1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} \frac{1}{L} = 2,75 \times 10^{-2} M$$

Dado que se agrega una base, la concentración de  $NH_3$  aumentará y la de  $NH_4^+$  disminuirá, de acuerdo a la cantidad de NaOH agregada:

$$[NH_4^+] = 0,879 - [NaOH]_{\text{agregada}} = 0,879M - 2,75 \times 10^{-2} M = 0,852M$$

$$[NH_3] = 0,242M + [NaOH]_{\text{agregada}} = 0,242M + 2,75 \times 10^{-2} M = 0,270M$$

Reemplazando en la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,26 + \log \frac{[0,270M]}{[0,852M]}$$

Se obtiene que el pH luego del agregado es 8,76.

De esta manera, el  $\Delta pH = pH \text{ final} - pH \text{ inicial} = +0,06$ .

(vii) **Respuesta:**  $m \text{ FeCl}_2 \cdot 4H_2O = 1,6 \text{ mg}$  (3 puntos; se sugiere asignar 1 punto si el estudiante calcula correctamente la concentración de  $Fe^{2+}$  en la solución pero no determina la masa de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  correspondiente)

El compuesto que podría precipitar es  $Fe(OH)_2$ . La máxima cantidad de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  que podrá agregarse sin que se observe la aparición de  $Fe(OH)_2$  (s) va a estar determinada por la concentración de  $OH^-$  en la solución reguladora (que es dato!).

Entonces, a  $pH = 8,70$ ,  $[OH^-] = 5,01 \times 10^{-6} M$ . Reemplazando en la expresión de  $K_{ps}$  del  $Fe(OH)_2$  se obtiene la máxima concentración de  $Fe^{2+}$  que puede existir en solución a  $pH = 8,70$ :

$$K_{ps_{Fe(OH)_2}} = 8 \times 10^{-16} = [Fe^{2+}][OH^-]^2 = [Fe^{2+}](5,01 \times 10^{-6})^2$$

De esta manera,  $[Fe^{2+}] = 3,19 \times 10^{-5} M$ . Entonces, en 250 mL se tendrán como máximo  $7,975 \times 10^{-6}$  moles de  $Fe^{2+}$ . Luego, cada mol de sal da 1 mol de  $Fe(II)$ , por lo tanto se podrán agregar como máximo  $7,975 \times 10^{-6}$  moles de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ . Como el  $Mr$  de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  es 198,75 g/mol, entonces, se obtiene que la máxima cantidad (en mg) que podrán ser agregados de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  para que no se observe precipitación de hidróxido de  $Fe(II)$  serán 1,6 mg.

**(b) Puntaje total del ítem: 9 puntos**

(i) **Respuesta:**  $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-15} \text{ M}$  (1,5 puntos)

Cuando comienza a precipitar AgI,  $[I^-] = 0,1 \text{ M}$ .

Por lo tanto:  $Kps_{AgI} = 1,5 \times 10^{-16} = [Ag^+][I^-] = [Ag^+](0,1)$

Despejando, se obtiene que  $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-15} \text{ M}$ .

(ii) **Respuesta:**  $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-10} \text{ M}$  (1,5 puntos)

Cuando comienza a precipitar AgCl,  $[Cl^-] = 1 \text{ M}$ .

Por lo tanto:  $Kps_{AgCl} = 1,5 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+](1)$

Despejando, se obtiene que  $[Ag^+] = 1,5 \times 10^{-10} \text{ M}$ .

(iii) **Respuesta:** Primero precipita AgI (1 punto)

(iv) **Respuesta:**  $[I^-] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$  (2 puntos)

Del ítem (ii), cuando comienza a precipitar AgCl, la concentración de  $Ag^+$  es  $1,5 \times 10^{-10} \text{ M}$ . Entonces, reemplazando con este valor en la expresión de Kps del AgI:

$$Kps_{AgI} = 1,5 \times 10^{-16} = [Ag^+][I^-] = (1,5 \times 10^{-10})[I^-]$$

Se obtiene que la concentración de  $I^-$  cuando comienza a precipitar AgCl es  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ .

(v) **Respuesta:**  $AgCl / AgI = 1$  (3 puntos)

Cuando precipitó 1/10 del  $Cl^-$  inicial, entonces la  $[Cl^-]$  en la solución es 0,9 M, y 0,1 M se encuentra como AgCl. Entonces, para una concentración 0,9 M de  $Cl^-$ , se puede conocer la concentración de  $Ag^+$  en la solución, a partir de la expresión de Kps del AgCl:

$$Kps_{AgCl} = 1,5 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = [Ag^+](0,9)$$

Despejando,  $[Ag^+] = 1,67 \times 10^{-10} \text{ M}$ . Ahora, reemplazando con esta concentración en la expresión de Kps del AgI:  $Kps_{AgI} = 1,5 \times 10^{-16} = [Ag^+][I^-] = (1,67 \times 10^{-10})[I^-]$

Despejando, se obtiene que  $[I^-] = 8,98 \times 10^{-7} \text{ M}$ . Como inicialmente se tiene 0,1 M de  $I^-$ , entonces prácticamente todo el  $I^-$  (0,1 M) se encuentra precipitado como AgI.

De esta manera,  $AgCl / AgI = 0,1 / 0,1 = 1$