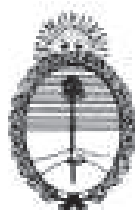


Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

23ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
2 DE SETIEMBRE DE 2013  
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: 35 puntos)**

(a) Volumen de solución de  $H_2SO_4$  concentrado:  $V_a$

$$V_a = \frac{7,00M \cdot 1000ml}{\left( \frac{98g_{H_2SO_4}}{100g_{sc}} \cdot \frac{1,80g \cdot mL^{-1}}{98,08g \cdot mol^{-1}} \right)} \Rightarrow V_a = 389mL$$

*Puntaje Parcial sugerido: 10 Puntos.*

(b) Reactivo limitante:

$$n_{H_2S} = \frac{1,50atm \cdot 60L}{0,082Latm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 283K} = 3,88mol$$

$$n_{H_2SO_4} = 7,00M \cdot 0,6L = 4,2mol$$

Dada la relación estequiométrica, el reactivo limitante es el  $H_2SO_4$  y quedan sin reaccionar:

$$n_{H_2S}(\text{exceso}) = 3,88mol - \frac{3}{4} \cdot 4,2mol = 0,73mol$$

Cálculo del rendimiento:

$$\%_{Rto} = \frac{(105g / 18gmol^{-1})}{\frac{7}{4} 4,2mol} \cdot 100\% = 79,4\%$$

**Puntaje Parcial sugerido: 12 Puntos.**

**Nota: Se sugiere descontar 6 puntos si no se explicita haber tenido en cuenta el reactivo limitante de la reacción para el cálculo del rendimiento.**

(c) La presión final de H<sub>2</sub>S en el recipiente, empleando el modelo de gas ideal:

$$P_{H_2S} = \frac{0,73mol \cdot 0,082Latm \cdot K^{-1} mol^{-1} \cdot 298K}{(60,00 - 0,60)L} = 0,300atm$$

**Puntaje Parcial sugerido: 9 Puntos.**

**Nota: Se sugiere descontar 4 puntos si no se tiene en cuenta el volumen ocupado por la solución.**

(d) La presión total final en el recipiente será:

$$P_{Total} = P_{H_2S} + P_{H_2O}$$

$$P_{Total} = 0,300atm + \frac{23,756Torr}{760Torr \cdot atm^{-1}}$$

$$P_{Total} = 0,331atm$$

**Puntaje Parcial sugerido: 4 Puntos.**

### **Ejercicio 2. (Puntaje total sugerido: 35 puntos)**

(a) Compuesto C: Ag<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>

$$x = \frac{0,6503 \cdot Mr}{107,87g \cdot mol^{-1}} \Rightarrow x = 6,029 \cdot 10^{-3} Mr$$

$$y = \frac{0,1568 \cdot Mr}{52,00g \cdot mol^{-1}} \Rightarrow y = 3,015 \cdot 10^{-3} Mr$$

$$z = \frac{0,1929 \cdot Mr}{16,00g \cdot mol^{-1}} \Rightarrow z = 1,206 \cdot 10^{-2} Mr$$

$$\frac{x}{y} = \frac{6,029 \cdot 10^{-3} Mr}{3,015 \cdot 10^{-3} Mr} \approx 2$$

$$\frac{z}{y} = \frac{1,206 \cdot 10^{-2} Mr}{3,015 \cdot 10^{-3} Mr} \approx 4$$

Respuesta: La fórmula mínima del compuesto C es Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

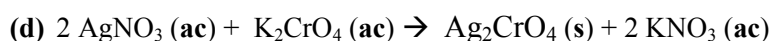
**Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos.**

- (b) Se sabe que la mezcla de A y B (otro compuesto soluble en agua) genera un precipitado que contiene Ag, Cr y O, por lo cual el compuesto A debe ser o bien un compuesto soluble de plata, o bien un compuesto soluble que contenga Cr. Por este motivo se descartan tanto NaOH como NaCl. Entre las opciones no figuran compuestos de cromo, por lo cual el compuesto A debe ser  $\text{AgNO}_3$  (se descarta el AgCl por ser insoluble en agua).

**Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos.**

- (c) Por un razonamiento análogo al del ítem b, se sabe que la mezcla de B y A (otro compuesto soluble en agua) genera un precipitado que contiene Ag, Cr y O, por lo cual el compuesto A debe ser o bien un compuesto soluble de plata, o bien un compuesto soluble que contenga Cr. Entre las opciones no figuran compuestos de plata, por lo cual el compuesto B debe ser  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (se descartan tanto el  $\text{PbCrO}_4$  como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  por ser insolubles en agua).

**Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos.**



**Puntaje parcial sugerido: 5 Puntos.**

- (e) Si se considera el compuesto A como reactivo limitante:

$$m_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 3,300 \text{g} \frac{331,74 \text{g/mol}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{170,87 \text{g/mol}_{\text{AgNO}_3}} \frac{\text{mol}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{2 \text{mol}_{\text{AgNO}_3}} = 3,20 \text{g}$$

Si se considera el compuesto B como reactivo limitante:

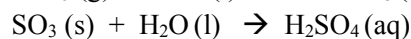
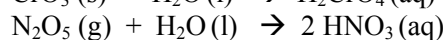
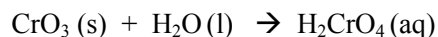
$$m_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 2,400 \text{g} \frac{331,74 \text{g/mol}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{194,02 \text{g/mol}_{\text{K}_2\text{CrO}_4}} = 4,10 \text{g}$$

El compuesto A es el reactivo limitante y, por lo tanto, se forman **3,20 g** de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (s).

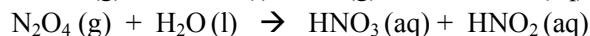
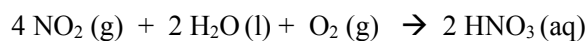
**Puntaje Parcial sugerido: 13Puntos.**

### **Ejercicio 3. (Puntaje total sugerido: 30 puntos)**

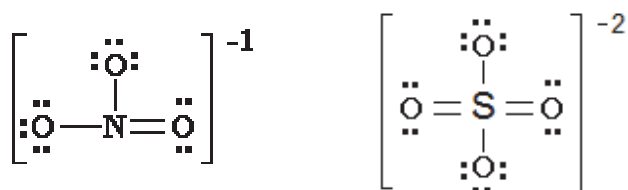
- (a) Los oxoácidos correspondientes son  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos.** Se sugiere contar 1 punto por la fórmula de cada uno de los oxoácidos y 3 puntos por cada una de las reacciones de formación. En el caso del  $\text{HNO}_3$ , se pueden considerar otras respuestas correctas o parcialmente correctas, por ejemplo:



- (b) 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. El S puede expandir el octeto, disminuyendo la carga formal. Algunas respuestas posibles son:



*Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos (6 puntos por cada una de las especies químicas pedidas).*

- (c)  $\text{NO}_3^-$ , trigonal plana  
 $\text{SO}_4^{2-}$  tetraédrica

*Puntaje parcial sugerido: 6 Puntos (3 puntos por cada una de las especies químicas pedidas).*

## NIVEL 2 y 2-BIS.

### Ejercicio 1. (Puntaje Total sugerido: 35 puntos)

- (a) Las interacciones presentes son esencialmente interacciones dipolares y puentes de hidrógeno, debidos a los grupos funcionales oxigenados presentes en el sistema. Interacciones de Van der Waals también pueden considerarse, pero su magnitud es menor a las anteriores. **(Se sugieren 5 puntos parciales)**
- (b) De acuerdo a la estructura presentada, los participantes deben contar los átomos presentes en la sacarosa y encontrar la fórmula molecular  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , por lo que el  $M_R = 342 \text{ gr.mol}^{-1}$ . De ese modo, la concentración molar de la solución es  $20\text{gr.L}^{-1}/342\text{gr.mol}^{-1}=0,05848\text{mol.L}^{-1}$ , generando una presión osmótica de  $\Pi=(0,0585\text{mol.L}^{-1})(0,082\text{atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298\text{K})=1,43\text{atm}$  **(Se sugieren 10 puntos parciales)**
- (c) Si la solución se ha hidrolizado en un 20%, entonces quedan  $16 \text{ gr.L}^{-1}$  de sacarosa ( $0,0468 \text{ mol.L}^{-1}$ ), y se han transformado  $4 \text{ gr.L}^{-1}$  de la misma ( $0,0117 \text{ mol.L}^{-1}$ ) en fructosa y glucosa. Eso significa que la solución es  $0,0467\text{M}$  en sacarosa,  $0,0117\text{M}$  en glucosa y  $0,0117\text{M}$  en fructosa. La presión osmótica total será la suma de las presiones osmóticas del sistema, por lo que  $\Pi=(0,0468\text{M}+2\times 0,0117\text{M})(0,082\text{atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298\text{K})=1,715\text{atm}$ . **(Se sugieren 10 puntos parciales)**
- (d) Teniendo en cuenta que la solución inicial es  $0,0585\text{M}$  y la ecuación de descomposición de la sacarosa, se tendrá que  $C_{\text{fruc}}=C_{\text{gluc}}$ , y que  $C_{\text{fruc}}+C_{\text{sac}}=C_{\text{gluc}}+C_{\text{sac}}=0,0585\text{M}$ . De la ecuación de presión osmótica, se puede obtener el valor de  $C_{\text{sac}}+C_{\text{fruc}}+C_{\text{gluc}}$ , según:

$$\Pi/RT=(C_{\text{fruc}}+C_{\text{gluc}}+C_{\text{sac}})$$

$$C_{\text{fruc}}+C_{\text{gluc}}+C_{\text{sac}}=1,82\text{atm}/(0,082\text{atm.L.mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 298\text{K})=0,0745\text{M}$$

Finalmente se obtiene que  $C_{\text{fruc}}+C_{\text{gluc}}+C_{\text{sac}}=C_{\text{fruc}}+2C_{\text{gluc}}=0,0745\text{M}$ , y también  $C_{\text{fruc}}+C_{\text{gluc}}=0,0585\text{M}$ , por lo que se obtiene que  $C_{\text{gluc}}=0,0160\text{M}=C_{\text{fruc}}$  y  $C_{\text{sac}}=0,0425\text{M}=14,52\text{gr.L}^{-1}$ . La solución hidrolizó en un  $[(20\text{gr.L}^{-1}-14,52\text{gr.L}^{-1})/20\text{gr.L}^{-1}]\times 100=27,36\%$ . **(Se sugieren 10 puntos parciales)**

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

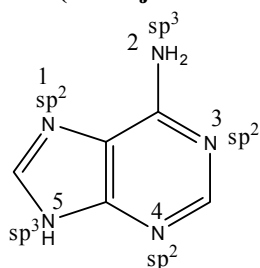
- (a) FALSO. La presión de un gas que responde a esa ecuación de estado es siempre MENOR a la de un gas que responde a la ecuación de estado de gases ideales. La forma de justificar la respuesta, puede ser

tanto cualitativa como cuantitativa. Desde un punto de vista cualitativo, la ecuación de estado es igual a la ecuación de estado de VdW en la que  $b=0$ . Teniendo en cuenta que el factor  $a$  de VdW responde a las atracciones del sistema y que el factor  $b$  responde a las repulsiones del mismo (si  $a>0$ ), entonces esta ecuación de estado corresponde a un sistema que se desvía de la idealidad teniendo en cuenta solamente atracciones, las cuales generan que la presión disminuya. Desde un punto de vista cuantitativo, para este

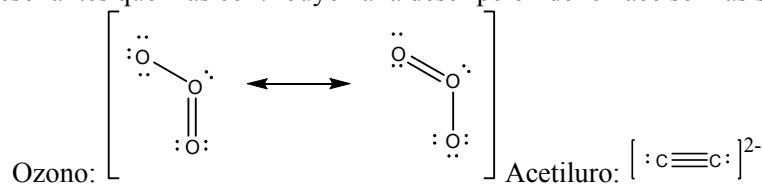
$$\text{gas } p = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} = p_{ideal} - \frac{a}{V^2} < p_{ideal} \quad (\text{Se sugieren 7 puntos parciales})$$

- (b) VERDADERO. A misma carga, la polarizabilidad aumenta con el radio aniónico, facilitando la deformabilidad de la nube electrónica del sistema. De ese modo, como  $r(\text{Se}^{2-}) > r(\text{O}^{2-})$ , el seleniuro es la especie más polarizable. (Se sugieren 6 puntos parciales)
- (c) FALSO. El poder polarizante de cationes puede estimarse analizando el factor  $q/r$ . Esto significa que el poder polarizante aumentará cuando el catión tenga mayor carga y menor radio iónico. A la hora de comparar las especies  $\text{C}^{4+}$  y  $\text{Si}^{4+}$ , la carga es idéntica por lo que el radio catiónico será quien definirá el poder polarizante relativo de ambos iones. El  $\text{C}^{4+}$ , al estar en el segundo período de la tabla periódica, tendrá un menor radio que el  $\text{Si}^{4+}$  que pertenece al tercer período de la misma, generando que  $\text{C}^{4+}$  sea más polarizante que  $\text{Si}^{4+}$ . (Se sugieren 6 puntos parciales)
- (d) VERDADERO. El grado de covalencia presente en un enlace químico, puede reducirse a analizar el poder polarizante del catión la polarizabilidad del anión que conforman dicho enlace. De ese modo, cationes muy polarizantes forman enlaces químicos con un alto grado de covalencia cuando se combinan con aniones muy polarizables. Analizando los sistemas, en  $\text{SiO}_2$  el catión es  $\text{Si}^{4+}$  y el anión es  $\text{O}^{2-}$ . En el caso del  $\text{CO}_2$ , el catión es  $\text{C}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Teniendo en cuenta que el anión es el mismo en ambos casos, es de esperar que el grado de covalencia quede definido por el catión, y como el  $\text{C}^{4+}$  es más polarizante que el  $\text{Si}^{4+}$ , se espera un mayor grado de covalencia en el  $\text{CO}_2$  respecto al  $\text{SiO}_2$ . (Se sugieren 6 puntos parciales)

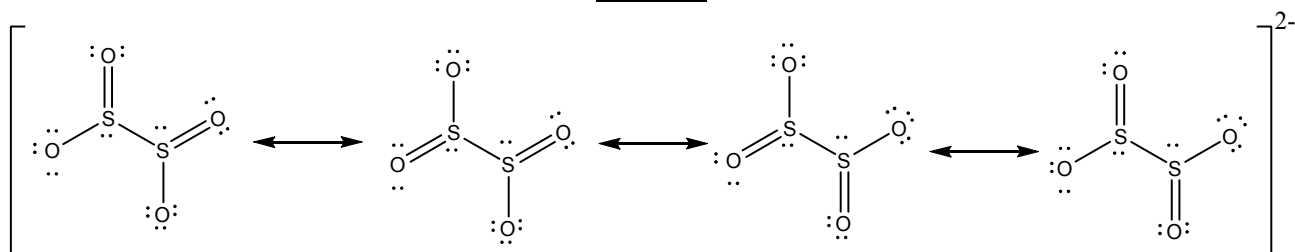
### Ejercicio 3. (Puntaje Total Sugerido: 40 Puntos)



- (a) Los nitrógenos que poseen dobles enlaces presentarán hibridización  $sp^2$ , mientras que los nitrógenos que sólo poseen enlaces simples presentarán hibridización  $sp^3$ . (Se sugiere 1 punto por cada hibridización, 5 puntos parciales en total)
- (b) **N1:**  $2\sigma(sp^2(\text{N})-sp^2(\text{C}))$ ,  $1\pi(p(\text{N})-p(\text{C}))$  ; **N2:**  $2\sigma(sp^3(\text{N})-s(\text{H}))$ ,  $1\sigma(sp^3(\text{N})-sp^2(\text{C}))$  ; **N3:**  $2\sigma(sp^2(\text{N})-sp^2(\text{C}))$ ,  $1\pi(p(\text{N})-p(\text{C}))$  ; **N4:**  $2\sigma(sp^2(\text{N})-sp^2(\text{C}))$ ,  $1\pi(p(\text{N})-p(\text{C}))$  ; **N5:**  $2\sigma(sp^3(\text{N})-sp^2(\text{C}))$ ,  $1\sigma(sp^2(\text{N}),s(\text{H}))$  (Se sugieren 1 punto parcial por describir correctamente el enlace en torno a cada nitrógeno, 5 puntos parciales en total)
- (c) Las estructuras resonantes que más contribuyen a la descripción del enlace son las siguientes:



Ditionito:



(Se sugieren 5 puntos parciales para las estructuras del Ozono y el acetiluro, y 10 puntos parciales para la estructura completa del ditionito)

- (d) Especie 3: Plana angular ; Especie 4: Tetraédrica. (Se sugieren 3 puntos parciales por el NSF y 2 puntos parciales por el  $\text{SO}_4^{2-}$ )
- (e) La molécula posee una estructura formada por dipolos producidos por los enlaces C-N y N-H. Esto asegura la presencia de interacciones de tipo dipolar. Por otro lado, algunos grupos nitrogenados (al menos el grupo R-NH<sub>2</sub>) es capaz de formar puentes de hidrógeno. Por último toda la estructura tendrá interacciones de tipo VdW, que pueden ser de magnitud comparable a las interacciones dipolares presentes, debido a la gran cantidad de electrones que posee el sistema. (Se sugieren 5 puntos parciales)

**Nivel 3.**

**EJERCICIO 1. (Puntaje total: 22 Puntos)**

(a) Las respuestas correctas son las indicadas. (Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 3 puntos por cada respuesta correcta).

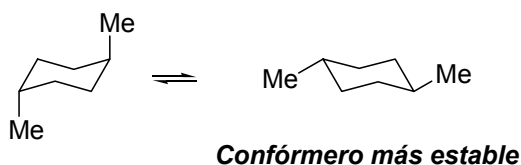
(i) Los hidrocarburos lineales pares presentan un mejor empaquetamiento en el estado sólido que los hidrocarburos lineales impares.

(ii) Los hidrocarburos lineales pares presentan mayor peso molecular que los hidrocarburos lineales impares y por lo tanto el punto de fusión aumenta .

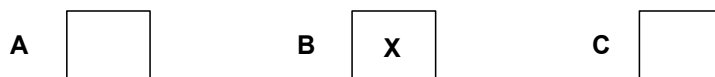
(iii) Las interacciones intermoleculares de los hidrocarburos lineales impares son menores que las que presentan los hidrocarburos lineales pares y por lo tanto el punto de fusión será menor .

(iv) Las interacciones intermoleculares en ambos tipos de hidrocarburos lineales son similares y por lo tanto el punto de fusión será menor .

(b) Dibuja el equilibrio conformacional del trans-1,4-dimetilciclohexano. Indica además, cuál es el conformero más estable. (Puntaje parcial sugerido: 8 puntos; 5 puntos por el equilibrio conformacional y 3 puntos por indicar el conformero más estable).

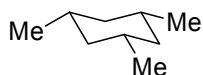


(c) ¿Cuál de los siguientes isómeros presentará mayor energía? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. (Puntaje parcial sugerido: 4 puntos).



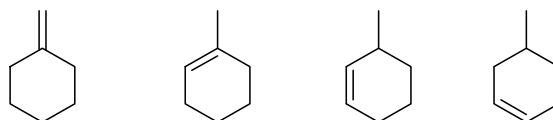
Los tres conformeros presentan interacciones 1,3 sin embargo el conformero **B** presentará mayor energía debido a la fuerte interacción 1,3 entre el metilo y el cloro que no se observa en los otros conformeros.

(d) El conformero más estable es la siguiente molécula. (*Puntaje parcial sugerido: 4 puntos*).

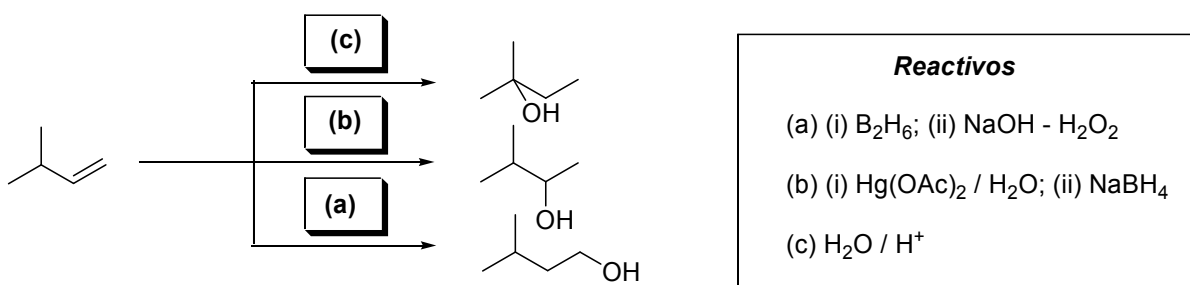


**EJERCICIO 2. (Puntaje total: 45 Puntos)**

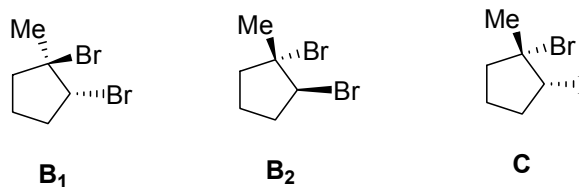
(a) Los alquenos permitan obtener al metilciclohexano (**B**) a través de una reacción de hidrogenación catalítica son cuatro. (*Puntaje parcial sugerido: 12 puntos; 3 puntos por cada estructura correcta*).



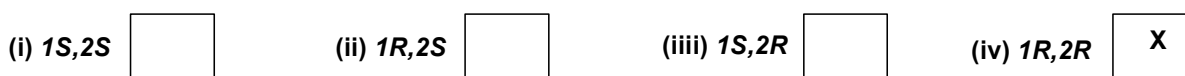
(b) Los reactivos correctos son los indicados en el esquema. (*Puntaje parcial sugerido: 9 puntos; 3 puntos por cada reactivo correcto*).



(c) (i) Las estructuras de los compuestos **B<sub>1</sub>**, **B<sub>2</sub>** y **C**, indicando la estereoquímica, son las siguientes. (*Puntaje parcial sugerido: 9 puntos; 3 puntos por cada reactivo correcto*).



(ii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).



(iii) La respuesta correcta es la siguiente. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).

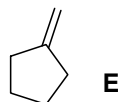
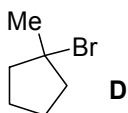
(i)  $E_1$

(ii)  $S_N2$

(iii)  $E_2$

(iv)  $SE_A$

(iv) Las estructuras de los compuestos **D** y **E** se indican a continuación. (*Puntaje parcial sugerido: 6 puntos; 3 puntos por cada estructura correcta*).



(v) La respuesta correcta se indican a continuación. (*Puntaje parcial sugerido: 3 puntos*).

(i) Porque es el alqueno más sustituido

(iii) Porque es el único alqueno

(ii) Porque es el alqueno menos sustituido

(iv) Porque es el alcano menos sustituido

### EJERCICIO 3. (Puntaje total: 33 Puntos).

(a) (se sugiere asignar 3 puntos al cálculo correcto de la concentración analítica de  $CH_2ClCOOH$ )

Dado que la concentración de la base conjugada en el equilibrio,  $[CH_2ClCOO^-]$ , va a ser exactamente igual a la concentración de protones,  $[H^+]$ , entonces la expresión de la constante de equilibrio es la siguiente:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analítica} - [H^+]} = \frac{[CH_2ClCOO^-]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analítica} - [CH_2ClCOO^-]}$$

$$K_a = \frac{(4,15 \times 10^{-3})^2}{[CH_2ClCOOH]_{analítica} - (4,15 \times 10^{-3})} = 1,4 \times 10^{-3}$$

La única incógnita es justamente la concentración analítica del ácido cloroacético. Despejando de la ecuación anterior se obtiene entonces:

$$[CH_2ClCOOH]_{analítica} = 1,65 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(b) (se sugiere asignar 6 puntos al cálculo correcto del grado de disociación del ácido,  $\alpha$ . En caso de cometer error de cuentas, pero llegar a un resultado lógico – esto es, menor que 1 y positivo – asignar la mitad del puntaje, es decir, 3 puntos)

El grado de disociación, como bien consta en la serie 2 de ejercitación, se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{[CH_2ClCOO^-]_{equilibrio}}{[CH_2ClCOOH]_{analítica, solución A}}$$

Dado que la concentración analítica del ácido cloroacético en la solución A es dato (0,5 M), para conocer el grado de disociación del ácido es necesario determinar la concentración de su base conjugada en el equilibrio. Para ello, hay que plantear la expresión de la constante de acidez:



$$K_a = \frac{[H^+][CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analitica} - [H^+]} = \frac{[CH_2ClCOO^-]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analitica} - [CH_2ClCOO^-]}$$

$$K_a = \frac{(CH_2ClCOO^-)^2}{(0,5) - (CH_2ClCOO^-)} = 1,4 \times 10^{-3}$$

A partir de la expresión anterior, se obtiene una cuadrática en  $[CH_2ClCOO^-]$ . Resolviendo dicha cuadrática, se obtiene entonces que  $[CH_2ClCOO^-] = 2,58 \times 10^{-2}$  M.

Reemplazando en la expresión de  $\alpha$ , con  $[CH_2ClCOO^-] = 2,58 \times 10^{-2}$  M y  $[CH_2ClCOOH] = 0,5$  M, se obtiene entonces:

$$\alpha = 5,15 \times 10^{-2}$$

Notar que no es posible determinar  $[CH_2ClCOO^-]$  o bien  $[H^+]$  a partir de  $(K_a \times [CH_2ClCOOH]_{analitica})^{1/2}$ , dado que la constante de acidez presenta un valor alto y parecido a la concentración analítica, con lo cual la concentración de la especie disociada en el equilibrio no será despreciable frente a la concentración inicial o analítica de ácido. En caso de cometer este error, se sugiere no asignar puntaje.

**(c) (se sugiere asignar 7 puntos al cálculo correcto del grado de disociación,  $\alpha$ . En caso de llegar a un resultado erróneo por haber calculado mal la concentración de la solución B, se sugiere asignar 4 puntos. En caso de calcular bien la concentración de la solución B pero cometer un error de cuentas en el cálculo de  $\alpha$ , pero obteniendo un valor lógico – es decir, menor que 1 y positivo – se sugiere asignar 5 puntos)**

Aquí también hay que determinar  $\alpha$ , pero ahora para la solución B:

$$\alpha = \frac{[CH_2ClCOO^-]_{equilibrio}}{[CH_2ClCOOH]_{analitica, soluci3n B}}$$

Entonces, primero es necesario conocer  $[CH_2ClCOOH]_{analitica, soluci3n B}$ :

$$[CH_2ClCOOH]_{analitica, soluci3n B} = \frac{[CH_2ClCOOH]_{analitica, soluci3n A} \times V_{soluci3n A}}{V_{final}} = \frac{0,5M \times 2mL}{100mL} = 0,01M$$

Ahora sí, podemos conocer la concentración en el equilibrio de la base conjugada:  $[CH_2ClCOO^-]_{equilibrio}$ .

$$K_a = \frac{[H^+][CH_2ClCOO^-]}{[CH_2ClCOOH]} = \frac{[H^+]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analitica} - [H^+]} = \frac{[CH_2ClCOO^-]^2}{[CH_2ClCOOH]_{analitica} - [CH_2ClCOO^-]}$$

$$K_a = \frac{(CH_2ClCOO^-)^2}{(0,01) - (CH_2ClCOO^-)} = 1,4 \times 10^{-3}$$

Nuevamente, queda una expresión cuadrática en  $[CH_2ClCOO^-]$ . Resolviendo dicha cuadrática se obtiene que  $[CH_2ClCOO^-] = 3,11 \times 10^{-3}$  M.

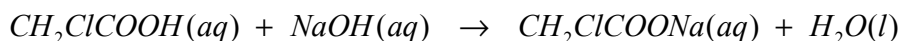
Reemplazando en la expresión de  $\alpha$ , con  $[CH_2ClCOO^-] = 3,11 \times 10^{-3}$  M y  $[CH_2ClCOOH] = 0,01$  M, se obtiene entonces:

$$\alpha = 0,311$$

Notar que no es posible determinar  $[CH_2ClCOO^-]$  o bien  $[H^+]$  a partir de  $(K_a \times [CH_2ClCOOH]_{analitica})^{1/2}$ , dado que la constante de acidez presenta un valor alto y parecido a la concentración analítica, con lo cual la concentración de la especie disociada en el equilibrio no será despreciable frente a la concentración inicial o analítica del ácido. En caso de cometer este error, se sugiere no asignar puntaje.

**(d) (se sugiere asignar 2 puntos por la reacción escrita en forma correcta)**

La reacción es una neutralización:



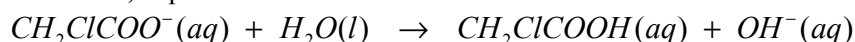
(e) (se sugiere asignar 9 puntos al cálculo correcto del pH. En caso de llegar a un valor erróneo de pH por haber calculado mal la concentración de la sal formada, pero dándose cuenta que la neutralización fue completa, asignar 6 puntos. En caso de haber calculado bien la concentración de la sal formada, pero haber determinado el pH de manera errónea, se sugiere asignar 3 puntos. En caso de haber calculado bien la concentración de la sal formada, pero haber cometido solamente un error de cuentas en el cálculo del pH – obteniendo un pH lógico, es decir mayor que 7, se sugiere asignar 6 puntos)

Para poder determinar el pH, es necesario darse cuenta que mediante el agregado de la solución de NaOH se neutralizará la solución de ácido cloroacético. Para saber si la neutralización ha sido parcial, total, o se ha agregado un exceso de solución de NaOH, es conveniente calcular las concentraciones de las distintas especies, afectadas primero por la dilución:

$$[CH_2ClCOOH]_{analítica, solución C} = \frac{[CH_2ClCOOH]_{analítica, solución B} \times V_{solución B}}{V_{final}} = \frac{0,01M \times 10 mL}{15 mL} = 6,67 \times 10^{-3} M$$

$$[NaOH]_{analítica, solución C} = \frac{[NaOH]_{agregada} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{0,02M \times 5 mL}{15 mL} = 6,67 \times 10^{-3} M$$

Dado que la concentración analítica de ácido cloroacético en la solución C es idéntica a la concentración de NaOH en la misma solución, entonces la neutralización ha sido completa, sin quedar NaOH en exceso. De esta manera, el cálculo del pH corresponderá al de una solución de  $[CH_2ClCOONa] = 6,67 \times 10^{-3} M$ . Dado que el cloroacetato es una base débil, el pH será básico:



Dado que los  $OH^-$  vendrán de la hidrólisis del cloroacetato, entonces en el equilibrio:  $[OH^-] = [CH_2ClCOOH]$ . Además, en el equilibrio:  $[CH_2ClCOOH] = 6,67 \times 10^{-3} M - [OH^-]$ . Escribiendo ahora la expresión de la  $K_b$  correspondiente, se obtiene lo siguiente:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-][CH_2ClCOOH]}{[CH_2ClCOO^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[CH_2ClCOO^-]_{solución C} - [OH^-]} = \frac{(OH^-)^2}{(6,67 \times 10^{-3}) - (OH^-)} = 7,14 \times 10^{-12}$$

Despejando  $[OH^-]$  a partir de la expresión cuadrática resultante, se obtiene que  $[OH^-] = 2,18 \times 10^{-7} M$ .

De esta manera:

<b>pH= 7,34</b>
-----------------

(f) (se sugiere asignar 4 puntos al cálculo correcto de la concentración de  $OH^-$ . En caso de cometer solamente un error de cuentas, pero llegar a un pH básico, se sugiere asignar 2 puntos)

Al igual que en el ítem anterior, es necesario conocer las concentraciones de las especies, afectadas por la dilución, para saber si la neutralización ha sido parcial, total o si se ha agregado un exceso de solución de NaOH.

$$[CH_2ClCOOH]_{analítica, solución D} = \frac{[CH_2ClCOOH]_{analítica, solución A} \times V_{solución A}}{V_{final}} = \frac{0,5M \times 1 mL}{51 mL} = 9,8 \times 10^{-3} M$$

$$[NaOH]_{analítica, solución D} = \frac{[NaOH]_{agregada} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{0,1M \times 50 mL}{51 mL} = 9,8 \times 10^{-2} M$$

Dado que la concentración de NaOH en la solución D es mucho mayor que la concentración analítica de ácido cloroacético en la misma solución, entonces la concentración de  $OH^-$  en la solución D va a estar dada por lo que no reaccionó de NaOH. Es decir, dado que queda NaOH sin reaccionar con el ácido cloroacético, entonces el pH será bastante básico, inhibiendo la hidrólisis del cloroacetato (base muy débil) formado.

$$[OH^-]_{solución D} = [NaOH]_{analítica, solución D} - [CH_2ClCOOH]_{analítica, solución D}$$

Como  $[\text{NaOH}]_{\text{analítica, solución D}} = 9,8 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{analítica, solución D}} = 9,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ , entonces:

$$[\text{OH}^-] = 0,088 \text{ M}$$

**(g) (se sugiere asignar 2 puntos si indican que la solución adquirirá una coloración rosada intensa)**

Dado que el pH de la solución D será muy básico (a partir de la concentración de  $\text{OH}^-$  hallada en el ítem anterior se puede ver que  $\text{pH} = 12,95$ ), la respuesta correcta es que la solución adquirirá una coloración rosada intensa.

La fenolftaleína es el indicador más comúnmente usado en las titulaciones ácido-base. Cuando el medio es ácido, predomina la forma ácida del indicador, que es incolora. A partir de pH aproximadamente 8, comienza a predominar la forma disociada del indicador, que presenta una coloración rosada intensa.

**A pH = 12,95 (el de la solución D) no hay dudas que el agregado de unas gotas de fenolftaleína a la solución D hará que la misma adquiera, entonces, una coloración rosada intensa.**