

24ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
 1º DE SETIEMBRE DE 2014  
 CERTAMEN INTERCOLEGIAL - Respuestas

**NIVEL 1**

**Ejercicio 1: (Puntaje Total 36 Puntos Sugeridos)**

$$(a) m_N = 260 \frac{kg}{ha} \cdot \frac{28gN}{60gCO(NH_2)_2} + 89 \frac{kg}{ha} \cdot \frac{28gN}{132g(NH_4)_2SO_4} \Rightarrow m_N = 140 \frac{kg}{ha}$$

$$m_P = 156 \frac{kg}{ha} \cdot \frac{62gP}{234gCa(H_2PO_4)_2} \Rightarrow m_P = 41 \frac{kg}{ha}$$

$$m_K = 132 \frac{kg}{ha} \cdot \frac{39gK}{74,5gKCl} \Rightarrow m_K = 69 \frac{kg}{ha}$$

$$m_S = 89 \frac{kg}{ha} \cdot \frac{32gS}{132g(NH_4)_2SO_4} \Rightarrow m_S = 22 \frac{kg}{ha}$$

**Nota: puntaje parcial sugerido = 16 puntos.**

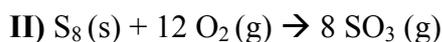
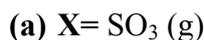
$$(b) pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V_{N_2} = \frac{1}{2} \frac{140.000gN_2}{28gN_2 / molN_2} \cdot \frac{0,082Latm}{Kmol} \frac{(25 + 273)K}{1atm}$$

$$V_{N_2} = 6,11 \cdot 10^4 L \text{ (10 Puntos Sugeridos)}$$

$$(c) [CO(NH_2)_2] = \frac{100g}{2L} \cdot \frac{molCO(NH_2)_2}{60g} \Rightarrow [CO(NH_2)_2] = 0,83M$$

**(10 Puntos Sugeridos)**

**Ejercicio 2: (Puntaje Total 40 Puntos Sugeridos)**



**(12 Puntos Sugeridos)**

$$(b) nV_{NH_3} = 100L \cdot \frac{2molesNH_4OH}{L} \cdot \frac{1molNH_3}{1molNH_4OH} \Rightarrow nV_{NH_3} = 200moles$$

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow V_{NH_3} = \frac{200 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ Latm} \cdot 101,3 \text{ kPa} / \text{ atm}}{\text{Kmol} \cdot 10 \text{ kPa}} (25 + 273) \text{ K}$$

$$V_{NH_3} = 4,95 \cdot 10^4 \text{ L} \quad \text{(10 Puntos Sugeridos)}$$

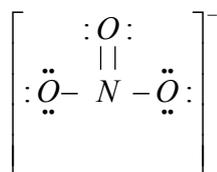
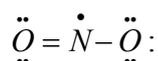


(d)  $m_{S_8} = \frac{32 \text{ gS}}{132 \text{ g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \cdot 50000 \text{ g}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \frac{100\%}{80\%} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \Rightarrow m_{S_8} = 15 \text{ kg}$

**(12 Puntos Sugeridos)**

### Ejercicio 3: (Puntaje Total 24 Puntos Sugeridos)

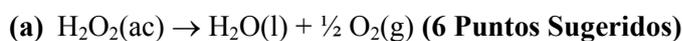
Las siguientes son algunas de las respuestas posibles:



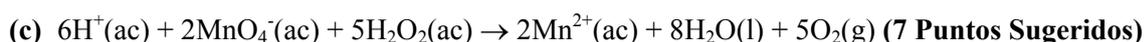
Se sugiere considerar 8 puntos por cada estructura correcta.

### NIVEL 2 Y 2BIS

#### Ejercicio 1: (Puntaje Total 33 Puntos Sugeridos)



(b) Hibridización de los oxígenos:  $\text{sp}^3$ . Los hidrógenos no hibridizan. Los enlaces O-H son  $\sigma(\text{sp}^3, \text{s})$  y los enlaces O-O son  $\sigma(\text{sp}^3, \text{sp}^3)$  **(10 Puntos Sugeridos)**



(d) La concentración del agua oxigenada es 20,86% p/V. Si el participante respondió el ítem (c) balanceando incorrectamente la reacción y consecuentemente arrastra error en este ítem encontrando otro porcentaje, no se le debe doble penalizar. **(10 Puntos Sugeridos)**

#### Ejercicio 2: (Puntaje Total 33 Puntos Sugeridos)

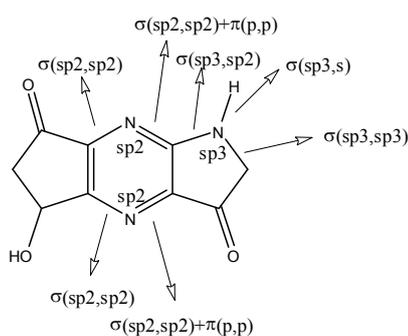
- (a) **Verdadero:** El término  $b$  en la ecuación de estado analizada da cuenta del volumen molecular excluido que poseen las moléculas en el gas, lo cual conlleva a que la presión sea siempre mayor que la presión de un gas ideal. La demostración con ecuaciones sería:

$$p(\bar{V} - b) = RT \Rightarrow p = \frac{RT}{\bar{V} - b} > \frac{RT}{\bar{V}} = p_{ideal} \Rightarrow p > p_{ideal} \text{ siempre que } b > 0. \text{ (10 Puntos)}$$

**Sugeridos)**

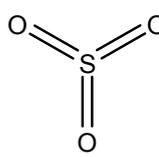
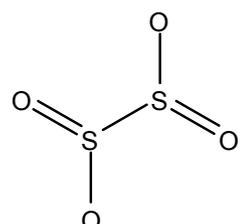
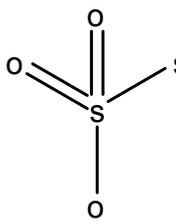
- (b) **Verdadero:** El mayor radio aniónico y el hecho de que los orbitales frontera para la especie  $S^{2-}$  sean los  $3s/3p$  mientras que para el  $O^{2-}$  sean los  $2s/2p$  genera que la densidad electrónica frontera en el caso del  $S^{2-}$  perciba una menor carga nuclear efectiva y consecuentemente la deformabilidad de la nube electrónica es mayor para esta especie, con lo cual el  $S^{2-}$  es más polarizable. **(8 Puntos Sugeridos)**
- (c) **Falso:** El poder polarizante de un catión se estima empleando el parámetro  $q/r$ , donde  $q$  es la carga del catión y  $r$  es el radio iónico del mismo. En el caso de  $Li^+$  vs  $Cs^+$ , ambos cationes pertenecientes al grupo de los metales alcalinos, es el  $Li^+$  el catión de menor radio y consecuentemente el más polarizante. **(8 Puntos Sugeridos)**
- (d) **Verdadero:** La covalencia de un enlace puede estimarse analizando qué tan polarizante es el catión y qué tan polarizable es el anión involucrado en el mismo. En el caso de las moléculas a analizar, el anión es  $O^{2-}$  en ambos casos, por lo que se deben comparar los cationes  $C^{4+}$  vs  $Si^{4+}$ . Aquí, los mismos poseen la misma carga pero el  $C^{4+}$  tiene menor radio y consecuentemente es más polarizante, generando que el grado de covalencia en la molécula de  $CO_2$  sea mayor al presente en la especie  $SiO_2$ . **(7 Puntos Sugeridos)**

**Ejercicio 3: (Puntaje Total 34 Puntos Sugeridos)**



- (a) y (b) **(5 Puntos sugeridos ítem (a) y 9 Puntos sugeridos ítem (b))**

(c)

			<p><b>(3 Puntos parciales cada estructura sugeridos, 9 Puntos Totales)</b></p>
---	---	--	--

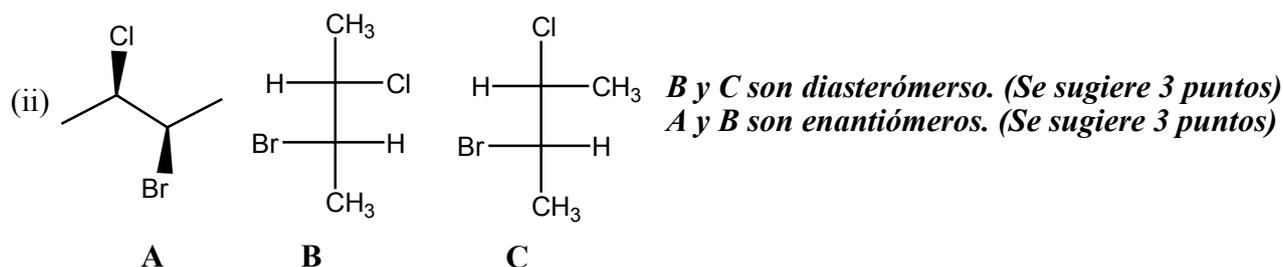
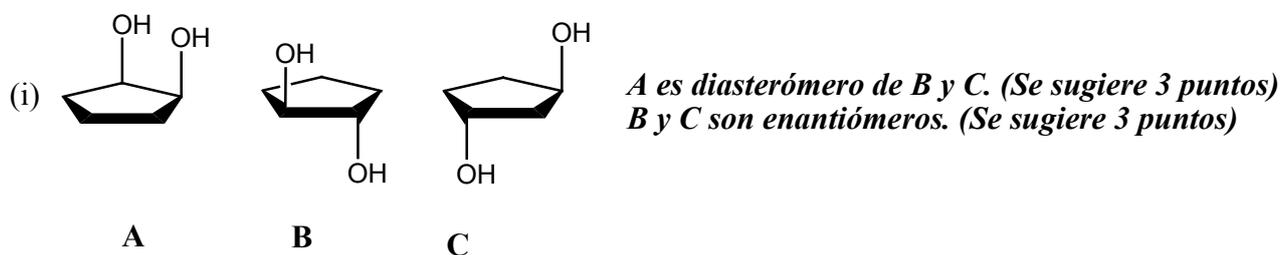
	(y resonantes)	(y resonantes)	
--	----------------	----------------	--

(d) Geometría en Torno al azufre en  $\text{SO}_3$  triangular. Geometría en torno al carbono en  $\text{SCN}^-$  lineal. (3 puntos cada geometría, 6 puntos Totales sugeridos)

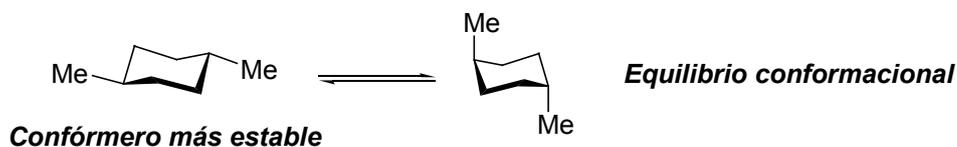
(e) Si bien los enlaces S-O están polarizados, la molécula en su totalidad resulta no polar. De ese modo se esperan interacciones intermoleculares fundamentalmente dispersivas de tipo Van der Waals. (5 Puntos Sugeridos)

### NIVEL 3

**EJERCICIO 1. (Puntaje Total 34 Puntos)** (a) Indica la relación de isomería que existe entre las siguientes ternas de compuestos. (Se sugiere un puntaje total de 12 puntos para este ítem)

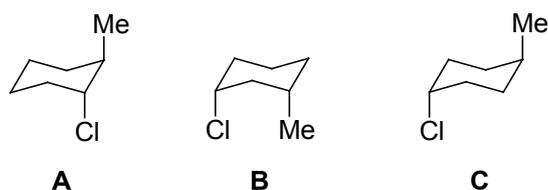


(b) Dibuja el equilibrio conformacional del *trans*-1,4-dimetilciclohexano. Indica además, cuál es el conformero más estable. (Se sugiere un puntaje total de 8 puntos para este ítem)



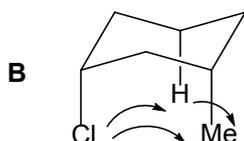
(Se sugiere 5 puntos para el equilibrio y 3 puntos por indicar el conformero más estable)

(c) ¿Cuál de los siguientes isómeros presentará mayor energía? (Se sugiere 5 puntos para este ítem)



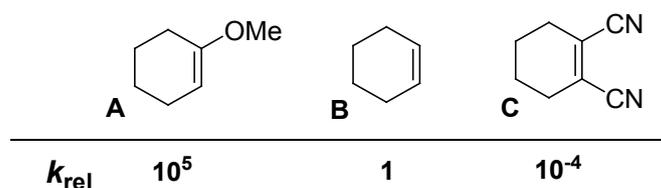
Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente recuadro.

A       B       C



Presenta mayor energía este conformero porque es el que tiene mayores interacciones 1,3-diaxial.

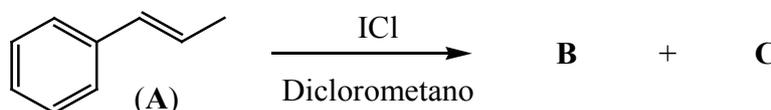
(d) Se determinaron las velocidades relativas ( $k_{rel}$ ) de adición de bromo a los compuestos que se muestran a continuación. Justifique este hecho experimental. (Se sugiere 9 puntos para este ítem; 3 puntos por cada respuesta correcta)



Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta en el correspondiente recuadro.

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| (i) El compuesto <b>A</b> presenta mayor $k_{rel}$ porque el carbocatión intermediario está estabilizado por el grupo metoxilo.                 | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (ii) El compuesto <b>C</b> presenta una $k_{rel}$ igual a $10^{-4}$ porque el bromo no puede adicionarse.                                       | <input type="checkbox"/>            |
| (iii) El compuesto <b>B</b> presenta una $k_{rel}$ igual a 1 porque es el compuesto de referencia.  | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iv) El compuesto <b>C</b> presenta menor $k_{rel}$ porque el carbocatión intermediario está desestabilizado por el grupo nitrilo o ciano (CN). | <input checked="" type="checkbox"/> |

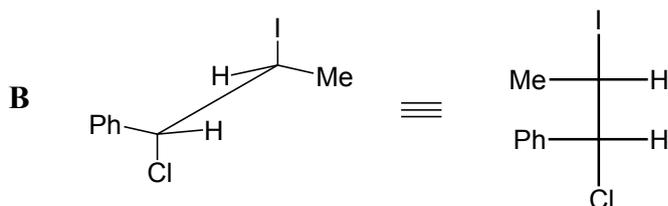
**EJERCICIO 2. (Puntaje Total 33 Puntos)** Los interhalógenos se adicionan a los dobles enlaces a través de la adición electrofílica. Dicha reacción ocurre porque el interhalógeno se disocia a través de una ruptura heterolítica en un medio de polaridad intermedia, como el diclorometano. El alqueno **A** reacciona con el cloruro de yodo para dar dos productos, **B** y **C**.



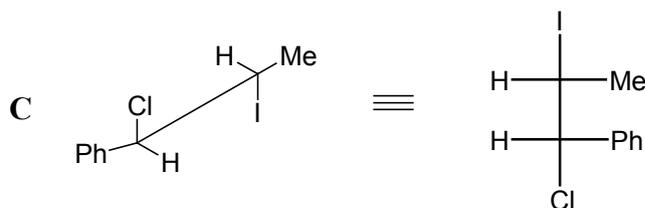
(i) ¿Cuál de los dos halógenos es el electrófilo? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro. (Se sugiere 3 puntos para este ítem)

$\text{Cl}^+$         $\text{I}^+$

(ii) Dibuja la estructura de los compuestos **B** y **C** en proyección de Fischer. (Se sugiere un total de 8 puntos para este ítem; 4 puntos por cada proyección de Fischer correcta)



El estudiante debería llegar a esta estructura para el compuesto **B** en proyección caballete. Luego, lo puede fácilmente convertir en proyección de Fischer.



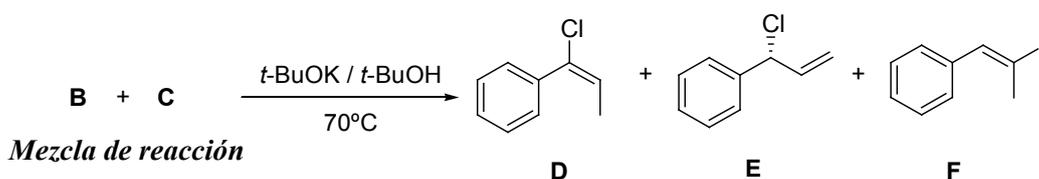
El estudiante debería llegar a esta estructura para el compuesto **C** en proyección caballete. Luego, lo puede fácilmente convertir en proyección de Fischer.

**Cabe agregar que el estudiante puede definir a los compuestos B y C al revés, con lo cual la respuesta es igualmente correcta.**

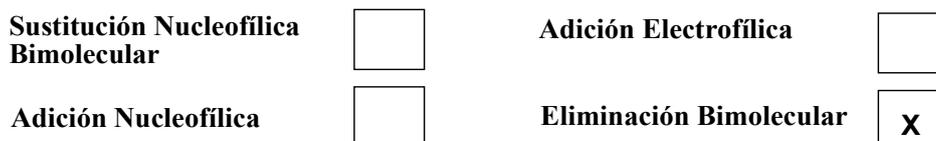
(iii) ¿Qué relación de estereoisomería existe entre los compuestos **B** y **C**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro. (Se sugiere 3 puntos para este ítem)



El tratamiento de la mezcla de reacción (**B** y **C**) con una base, por ejemplo, *t*-BuOK / *t*-BuOH a 70 °C, da tres productos: **D**, **E** y **F**, siendo el compuesto **D** el producto mayoritario (se obtiene en un 80% de rendimiento químico).



(iv) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro. (Se sugiere 3 puntos para este ítem)

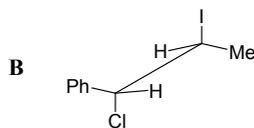


(v) ¿Quién es mejor grupo saliente, el yodo o el cloro? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro. (Se sugiere 6 puntos para este ítem; 3 puntos por cada respuesta correcta)

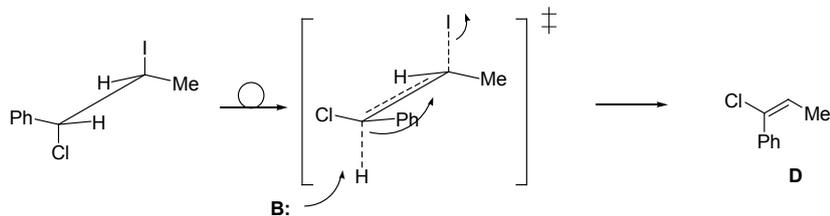
- (a) El yodo es mejor grupo saliente porque soporta mejor la carga negativa incipiente.
- (b) El cloro es mejor grupo saliente porque soporta mejor la carga negativa incipiente.
- (c) El cloro es peor grupo saliente porque no soporta eficientemente la carga negativa incipiente.
- (d) El yodo y el cloro son los mejores grupos salientes.

(vi) Dibuja el estado de transición que permite convertir **B** en **D** en el correspondiente recuadro. (Se sugiere 10 puntos para este ítem)

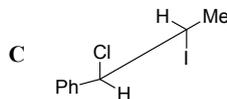
Si el estudiante define al compuesto **B** con la siguiente estructura:



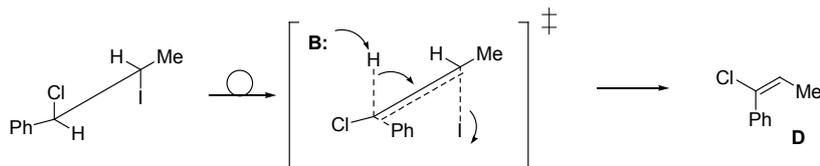
El estado de transición será:



Si el estudiante define al compuesto **B** con la siguiente estructura:



El estado de transición será:



Dependiendo de la elección de la estructura del estudiante, ambas respuestas son correctas.

### EJERCICIO 3. (Puntaje total 33 puntos)

(a) (i) (se sugiere asignar 6 puntos al cálculo correcto de la  $K_b$  del anión)

Dado que la sal tiene un catión potasio, se la puede escribir como  $KX$ , siendo  $X$  el anión de identidad desconocida. En solución se encuentra completamente disociada en  $K^+$  y  $X^-$ . El pH está dado por la hidrólisis de  $X^-$ :



Entonces, se cumple que:  $[HX] = [OH^-]$  y que  $[X^-] = [KX]_{total} - [HX] = [KX]_{total} - [OH^-] = 0,05 \text{ M} - [OH^-]$ . Como el pH medido es 10,95, entonces:  $[H^+] = 1,12 \times 10^{-11} \text{ M}$  y  $[OH^-] = 8,91 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

A partir de la expresión de  $K_b$ , es posible determinar su valor, ya que se conocen todas las concentraciones en el equilibrio involucradas:

$$K_b = \frac{[OH^-][HX]}{[X^-]} = \frac{(8,91 \times 10^{-4})^2}{4,91 \times 10^{-2}} = 1,62 \times 10^{-5}$$

La respuesta es entonces:

$$K_b = 1,62 \times 10^{-5}$$

**(a) (ii) (se sugiere asignar 3 puntos si indica correctamente cual es el anión)**

El anión  $X^-$  es la base conjugada del ácido débil HX. Entonces, a partir de la  $K_b$  obtenida en el punto anterior, podemos conocer la  $K_a$  del ácido HX:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1,62 \times 10^{-5}} = 6,18 \times 10^{-10}$$

A partir de la información suministrada, dicha  $K_a$  corresponde a la del HCN. Por lo tanto:

$$\text{Anión desconocido} = \text{CN}^-$$

**(b) (se sugiere asignar 8 puntos al cálculo correcto del grado de disociación de  $\text{HNO}_2$ . Si realizó bien las cuentas para determinar el grado de disociación pero llegó a un resultado erróneo por haber partido de una concentración de ácido incorrecta, se sugiere asignar 6 puntos)**

Dado que la solución contiene  $4,25 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{HNO}_2$  en 250,0 mL de solución, entonces  $[\text{HNO}_2]_{\text{total}} = 1,7 \times 10^{-3}$  M.

El grado de disociación se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{equilibrio}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{total}}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{equilibrio}}}{1,7 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

Entonces, hay que conocer la concentración de  $\text{NO}_2^-$  en el equilibrio. Para ello hay que plantear la expresión para la constante de acidez:

$$K_a = \frac{[H^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{[H^+]^2}{[\text{HNO}_2]_{\text{total}} - [H^+]} = \frac{[\text{NO}_2^-]^2}{[\text{HNO}_2]_{\text{total}} - [\text{NO}_2^-]}$$

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-]^2}{(1,7 \times 10^{-3}) - [\text{NO}_2^-]} = 7,1 \times 10^{-4}$$

A partir de la expresión anterior, se obtiene una cuadrática en  $[\text{NO}_2^-]$ . Resolviendo dicha cuadrática, se obtiene entonces que  $[\text{NO}_2^-] = 8 \times 10^{-4}$  M.

Reemplazando en la expresión de  $\alpha$ , con  $[\text{NO}_2^-] = 8 \times 10^{-4}$  M se obtiene entonces:

$$\alpha = 0,471$$

**(c) (se sugiere asignar 4 puntos si indica y justifica correctamente que disminuye el grado de disociación de  $\text{HNO}_2$ )**

Se tiene el siguiente equilibrio:



Al agregar HCl, el cual es un ácido fuerte y libera protones al medio, el equilibrio ácido base del  $\text{HNO}_2$  se desplazará a la izquierda, disminuyendo de esta manera  $[\text{NO}_2^-]$  en el equilibrio con respecto al ítem (b). **Si disminuye  $[\text{NO}_2^-]$  en el equilibrio, también lo hará el grado de disociación de  $\text{HNO}_2$ .**

**(d) (se sugiere asignar 8 puntos al cálculo correcto del pH de la solución resultante)**

Primero debemos calcular la concentración de  $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$  y de  $[\text{HCl}]_{\text{total}}$ , corregidas por la dilución efectuada al mezclar ambas soluciones:

$$[NH_3]_{total} = [NH_3] + [NH_4^+] = \frac{0,150M \times 25 mL}{75 mL} = 0,05M$$

$$[HCl]_{total} = [Cl^-] = \frac{0,100M \times 50 mL}{75 mL} = 6,67 \times 10^{-2} M$$

Dado que la concentración de HCl en la solución es mayor que la concentración total de amoníaco en la misma solución, entonces la concentración de  $H^+$  en la solución va a estar dada por lo que no reaccionó de HCl. Es decir, dado que queda HCl sin reaccionar con el amoníaco, entonces el pH será bastante ácido, inhibiendo la hidrólisis del amonio (ácido muy débil) formado.

$$[H^+] = [HCl]_{total} - [NH_3]_{total}$$

Como  $[HCl]_{total} = 6,67 \times 10^{-2} M$  y  $[NH_3]_{total} = 0,05 M$ , entonces  $[H^+] = 1,67 \times 10^{-2} M$  y:

<b>pH = 1,78</b>
------------------

**(e) (se sugiere asignar 4 puntos si indica correctamente el color que adoptará la solución al agregar unas gotas de rojo de metilo. Si determina mal el pH de la solución, pero informa un color para el rojo de metilo consistente con el valor de pH hallado, se sugiere no penalizar)**

Para saber el color que adopta la solución hay que determinar el pH de la misma. Dado que el NaCl no tiene comportamiento ácido base, entonces el pH estará dado por el de una solución de ácido acético 0,02 M.

$$K_a = \frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{[H^+]^2}{[HAc]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,02 - [H^+]} = 1,78 \times 10^{-5}$$

Resolviendo la cuadrática en  $[H^+]$ , se encuentra que  $[H^+] = 5,83 \times 10^{-4} M$ . De esta manera el pH de la solución es 3,23.

Mirando los datos del enunciado, a pH menores que 4,2 el rojo de metilo presenta color rojo. Entonces:

**Si se agregan unas gotas de solución de rojo de metilo, la solución adoptará un color rojo, dado que el pH del medio es 3,23.**