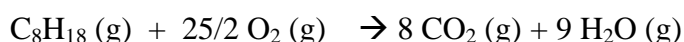
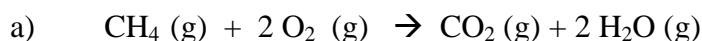


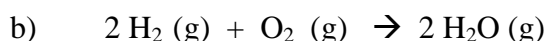
24ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2014
CERTAMEN ZONAL - Respuestas

NIVEL 1

Ejercicio 1. (Puntaje total sugerido: 36 puntos)



Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos (2 Puntos por cada ecuación). Se sugiere no bajar puntos por el estado de agregación de reactivos y productos, ya que no se especifican las condiciones en que operan los motores de combustión interna.



Puntaje parcial sugerido: 2 Puntos. Se sugiere no bajar puntos por el estado de agregación de reactivos y productos, ya que no se especifican las condiciones en que ocurre la reacción. No corresponde bajar puntos si se escribe la reacción para la formación de 1 mol de H_2O .

c) *Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos*

$$n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 50,0 \text{ L} \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{L}} \frac{0,79 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{1 \text{ mol}}{114,23 \text{ g}}$$

$$n_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 345,8 \text{ moles}$$

$$Q_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 345,8 \text{ moles} \frac{5471 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 1,89 \cdot 10^6 \text{ kJ}$$

d) *Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos*

$$V_{\text{GNC}} = \frac{1,89 \cdot 10^6 \text{ kJ}}{890 \text{ kJ/mol}} \frac{16,04 \text{ g}}{\text{mol}} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \frac{1 \text{ cm}^3}{0,423 \text{ g}}$$

$$V_{\text{GNC}} = 80,5 \text{ L}$$

e) Si los comparamos por volumen de combustible empleado rinde más el petróleo (se desprende del ítem d). Si los comparamos por masa de combustible empleada: 50,0 L de petróleo equivalen a 39,5 kg y liberan la misma cantidad de energía que 80,5 L de GNC (que equivalen a 34,1 kg). Por lo tanto, el GNC rinde más si la comparación se realiza en términos de masa de combustible empleada.

Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos

f) Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos (5 Puntos por el razonamiento y el abordaje general y 1 punto por cada respuesta correcta).

$$Auton_{\text{petróleo}} = 50,0 \text{ L} \frac{1 \text{ km}}{5000 \text{ kJ}} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \frac{0,79 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{5471 \text{ kJ}}{114,23 \text{ g}} \Rightarrow Auton_{\text{petróleo}} = 378 \text{ km}$$

$$Auton_{\text{GNC}} = 50,0 \text{ L} \frac{1 \text{ km}}{5000 \text{ kJ}} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \frac{0,423 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{890 \text{ kJ}}{16,04 \text{ g}} \Rightarrow Auton_{\text{GNC}} = 235 \text{ km}$$

$$Auton_{\text{H}_2} = 50,0 \text{ L} \frac{1 \text{ km}}{5000 \text{ kJ}} \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \frac{0,0708 \text{ g}}{\text{cm}^3} \frac{286 \text{ kJ}}{2,016 \text{ g}} \Rightarrow Auton_{\text{H}_2} = 100 \text{ km}$$

g) El hidrógeno comprimido tiene el mayor rendimiento si lo comparamos en términos de masa de combustible empleada, lo cual es fundamental en aplicaciones aéreas o espaciales. Puntaje parcial sugerido: 2 Puntos.

Ejercicio 2. (Puntaje total sugerido: 35 puntos)

a) Puntaje parcial sugerido: 9 Puntos

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{1 \text{ atm}}{0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \frac{0,205 \text{ L}}{298 \text{ K}} \Rightarrow n_{\text{CH}_4} = 8,39 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$m_{\text{CH}_4} = 8,39 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \frac{16,04 \text{ g}}{\text{mol}} \Rightarrow m_{\text{CH}_4} = 0,1346 \text{ g}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 1,000 \text{ g} - 0,1346 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8654 \text{ g}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8654 \text{ g} \frac{1 \text{ mol}}{18,01 \text{ g}} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,048 \text{ moles}$$

$$n = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_4}} \Rightarrow n = 5,72$$

b) $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Puntaje parcial sugerido: 3 Puntos

c) Puntaje parcial sugerido: 8 Puntos

$$Q = 5 \cdot 10^{11} \text{ ton} \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ton}} \frac{1 \text{ mol CH}_4}{124,13 \text{ g}} \frac{890 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

$$Q = 3,6 \cdot 10^{21} \text{ J}$$

$$\Delta T = \frac{Q}{C_p} \Rightarrow \Delta T = 0,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

d) Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos

En la Tropósfera:

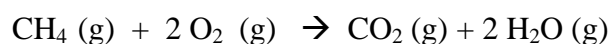
$$\% \text{ en masa } CO_2 = \frac{0,0004 \cdot 44,009 \text{ g}}{(0,2095 \cdot 31,998 \text{ g} + 0,7901 \cdot 28,014 \text{ g} + 0,0004 \cdot 44,009 \text{ g})} \Rightarrow \% \text{ en masa } CO_2 = 0,061\%$$

$$\% \text{ en masa } O_2 = \frac{0,2095 \cdot 31,998 \text{ g}}{(0,2095 \cdot 31,998 \text{ g} + 0,7901 \cdot 28,014 \text{ g} + 0,0004 \cdot 44,009 \text{ g})} \Rightarrow \% \text{ en masa } O_2 = 23,23 \%$$

$$\text{moles iniciales } CO_2 = \frac{0,061}{100} \cdot 3,8 \cdot 10^{15} \text{ ton} \cdot \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ton}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44,009 \text{ g}} \Rightarrow \text{moles iniciales } CO_2 = 5,27 \cdot 10^{16} \text{ moles}$$

$$\text{moles iniciales } O_2 = \frac{23,23}{100} \cdot 3,8 \cdot 10^{15} \text{ ton} \cdot \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ton}} \cdot \frac{1 \text{ mol } O_2}{31,998 \text{ g}} \Rightarrow \text{moles iniciales } O_2 = 2,76 \cdot 10^{19} \text{ moles}$$

Al reaccionar todo el CH₄ proveniente del clatrato:



$$n_{CH_4} = 5 \cdot 10^{11} \text{ ton} \cdot \frac{10^6 \text{ g}}{\text{ton}} \cdot \frac{1 \text{ mol } CH_4}{124,13 \text{ g}} \Rightarrow n_{CH_4} = 4,03 \cdot 10^{15} \text{ moles}$$

Se consumen: $n_{O_2} = 2 \times n_{CH_4} \Rightarrow n_{O_2} = 8,06 \cdot 10^{15} \text{ moles}$

Se generan: $n_{CO_2} = 1 \times n_{CH_4} \Rightarrow n_{CO_2} = 4,03 \cdot 10^{15} \text{ moles}$

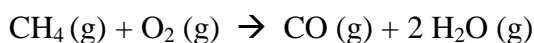
Por este motivo no cambiará apreciablemente el % de O₂ en la Tropósfera (2,76 · 10¹⁹ moles iniciales comparado con 2,75 · 10¹⁹ moles finales) pero sí se modificará apreciablemente el % de CO₂:

$$\text{moles finales } CO_2 = \text{moles iniciales } CO_2 + \text{moles generados } CO_2$$

$$\text{moles finales } CO_2 = 5,67 \cdot 10^{16} \text{ moles}$$

Esto corresponde a un 7,6% de aumento en la concentración de CO₂ en la Tropósfera, que pasaría a contener un 0,066% en masa y un 0,043% en volumen de este gas.

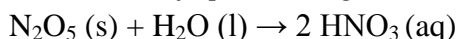
e) Esto sucedería si la cantidad de oxígeno disponible es limitada (por ejemplo, por rápido agotamiento del O₂ a nivel del mar). En este caso ocurriría una combustión incompleta, generando CO (g):



Puntaje parcial sugerido: 3 Puntos

Ejercicio 3. (Puntaje total sugerido: 29 puntos)

a) Puntaje parcial sugerido: 3 Puntos

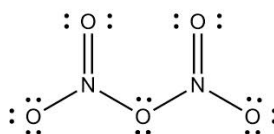


b) Puntaje parcial sugerido: 12 Puntos

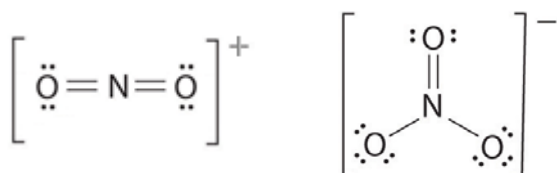
$$C_{\text{HNO}_3} = \frac{100 \text{ mL}}{2 \text{ mL}} \frac{25,7 \text{ mL} \times 0,100 \text{ M}}{10,0 \text{ mL}} \Rightarrow C_{\text{HNO}_3} = 12,85 \text{ M}$$

$$C_{\% \text{ p/p}} = \frac{12,85 \text{ moles}}{1000 \text{ mL}} \frac{63,01 \text{ g}}{\text{mol}} \frac{1000 \text{ mL sc}}{1220 \text{ g sc}} \cdot 100 \% \Rightarrow C_{\text{HNO}_3} = 66,4 \%$$

c) Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos



d) Puntaje parcial sugerido: 6 Puntos (3 Puntos por cada estructura)



e) Puntaje parcial sugerido: 4 Puntos (2 Puntos por cada geometría propuesta)

NO_2^+ : lineal

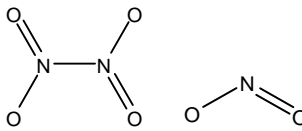
NO_3^- : trigonal plana

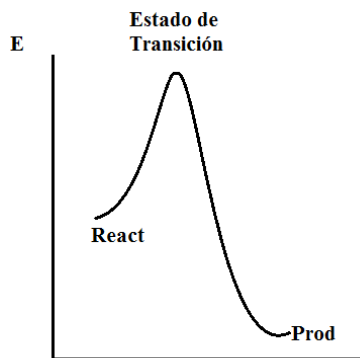
NIVEL 2

Ejercicio 1: (30 Puntos Sugeridos)

$$(a) \frac{k_1}{k_2} = \exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow T_2 = \left[\frac{1}{300 \text{ K}} + \frac{\ln\left(\frac{1}{2}\right)}{\frac{114000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}}\right]^{-1} = 304,6 \text{ K}$$

(10 Puntos Sugeridos)

- (b)  (y resonantes). **(2,5 puntos cada molécula, 5 Puntos Totales Sugeridos. En caso de no escribir las estructuras resonantes correctas, se sugiere 1 punto por cada estructura de lewis)**
- (c) La reacción debe ser exotérmica puesto que sólo se forma un enlace químico a partir de los electrones desapareados de las moléculas de NO₂, pero no se rompe ningún enlace. De ese modo, el ΔH_{rxn} es la energía de enlace, la cual es exotérmica, por lo que $\Delta H_{\text{rxn}} < 0$ necesariamente. **(5 Puntos Sugeridos)**



- (d) **c.r. (10 Puntos Sugeridos. 6 Puntos colocar productos a menor energía que reactivos, y 4 puntos por marcar correctamente las especies presentes en el esquema)**

Ejercicio 2: (35 Puntos Sugeridos)

- (a) $\Delta S^{\circ} = S_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3, s) + S_f^{\circ}(\text{CO}_2, g) + S_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) - 2S_f^{\circ}(\text{NaHCO}_3, s) = 334,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ **(7 Puntos Sugeridos)**
- (b) ΔS° debe ser positivo debido a que la reacción procede con consumo de sólidos y generación de gases, con lo cual la entropía del sistema debe aumentar ($S_{\text{gas}} > S_{\text{sólido}}$). **(7 Puntos Sugeridos)**
- (c) $\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{CO}_3, s) + \Delta H_f^{\circ}(\text{CO}_2, g) + \Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, g) - 2\Delta H_f^{\circ}(\text{NaHCO}_3, s) = 129,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **(7 Puntos Sugeridos)**
- (d) $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 129100 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot 334,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 29,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ **(7 Puntos Sugeridos)**
- (e) Asumiendo que ΔH° y ΔS° no varían significativamente con la temperatura, puede estimarse la temperatura a partir de la cual el bicarbonato empezará a descomponerse buscando la Temperatura a partir de la cual $\Delta G < 0$. Esto es, $\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = 386 \text{ K}$ **(7 Puntos Sugeridos)**

Ejercicio 3: (35 Puntos Sugeridos)

- (a) $\pi = \pi_{\text{Na}^+} + \pi_{\text{Cl}^-} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} = 0,049 \text{ atm}$ **(7 Puntos Sugeridos)**

(b) Si un 10% del NaCl que se disuelve forma pares iónicos, entonces las concentraciones serán $C^{\text{TOTAL}}=1\text{M}$, $[\text{Na}^+]=0,9\text{M}$, $[\text{Cl}^-]=0,9\text{M}$ y $[\text{NaCl}(\text{ac})]=0,1\text{M}$. Por lo tanto, $\pi = \pi_{\text{Na}^+} + \pi_{\text{Cl}^-} + \pi_{\text{NaCl}} = 2 \times 0,9\text{M} \cdot RT + 0,1\text{M} \cdot RT = 46,45\text{atm}$ (10 Puntos Sugeridos)

(c) Conociendo la presión osmótica del sistema, busco la concentración de pares iónicos. Teniendo en cuenta si dicha concentración es x , por estequiometría necesariamente $C_{\text{TOTAL}}=1,2\text{M}$, $[\text{Na}^+]=[\text{Cl}^-]=1,2-x$, $[\text{NaCl}(\text{ac})]=x$, con lo que

$$\pi = \pi_{\text{Na}^+} + \pi_{\text{Cl}^-} + \pi_{\text{NaCl}} = [\text{Na}^+]RT + [\text{Cl}^-]RT + [\text{NaCl}(\text{ac})]RT = 2 \times (1,2 - x)RT + xRT = (2,4 - x)RT = 53,78\text{atm}$$

Finalmente, $x = 0,2\text{M}$. Un 16,6% del NaCl que se disuelve se encuentra en solución en forma de pares iónicos. (10 Puntos Sugeridos)

(d) Las interacciones principales entre los iones Na^+ y Cl^- con el agua que los solvata, son *principalmente* interacciones ión-dipolo. Los pares iónicos, no cargados pero con un dipolo permanente muy marcado, interactuarán con el agua por vía dipolar (dipolo-dipolo). (8 Puntos Sugeridos, 4 puntos por cada interacción correcta)

NIVEL 2-BIS

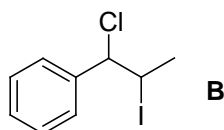
Ejercicio 1 y Ejercicio 2 iguales a Nivel 2.

Ejercicio 3 (35 Puntos Sugeridos)

(a) (i) ¿Cuál de los dos halógenos es el electrófilo? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro.



(ii) Dibuja la estructura del compuesto B.



(iii) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente recuadro.

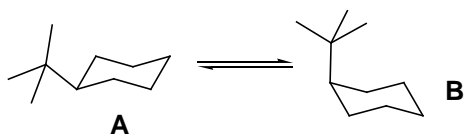
Sustitución Nucleofílica Bimolecular

Adición Electrofílica

Adición Nucleofílica

Eliminación Bimolecular

(b) (i) En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el conformero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

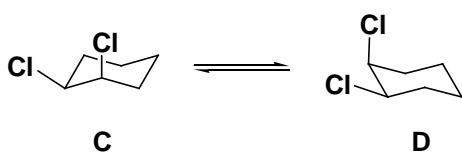


(1) Confórmero A:100%

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

(3) Confórmero B:100%

(ii) En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el confórmero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

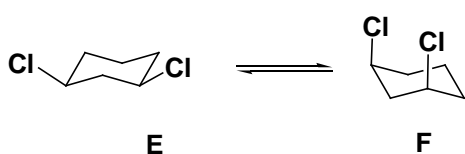


(1) Confórmero C:100%

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

(3) Confórmero D:100%

(c) En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el confórmero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.



(1) Confórmero E:100%

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

(3) Confórmero F:100%

NIVEL 3

EJERCICIO 1. Puntaje total 33 puntos.

(a) Las afirmaciones correctas o incorrectas son las indicadas abajo. (*Puntaje total sugerido para el ítem es 9 puntos. Se sugiere 1.5 puntos por cada respuesta correcta.*)

(i) El compuesto **A** no presenta carbonos asimétricos por lo tanto el valor de α_D es cero.

(iv) El compuesto **B** es el diastereómero de **D**.

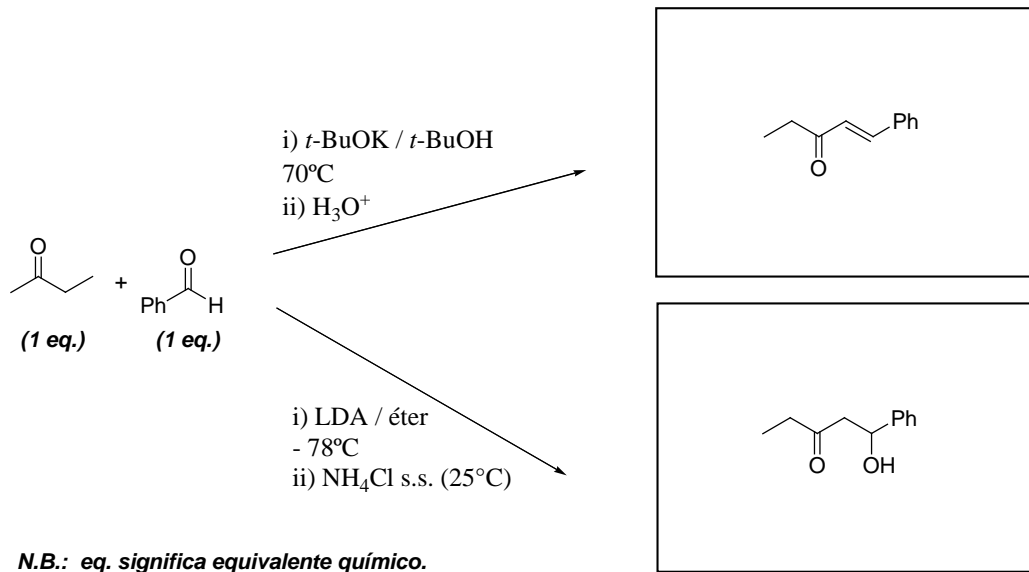
(ii) El compuesto **B** es el enantiómero de **C**.

(v) El compuesto **C** presenta actividad óptica.

(iii) Los compuestos **C** y **D** son la misma molécula.

(vi) El compuesto **B** no es un compuesto *meso*.

(b) Los productos se indican en los respectivos recuadros. (*Puntaje total sugerido para el ítem es 10 puntos. Se sugiere 5 puntos por cada respuesta correcta.*)



(c) *(Puntaje total sugerido para el ítem es 14 puntos totales).*

(i) ¿Es la porfirina un compuesto aromático? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

(Se sugiere 2 puntos por la respuesta correcta).

Sí No

(ii) ¿Cuántos electrones π presenta la porfirina? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras.

(Se sugiere 3 puntos por la respuesta correcta).

4 18 26 22 10

(iii) Para la porfirina, ¿cuáles de las siguientes afirmaciones son correctas? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. *(Se sugiere 9 puntos totales, 3 puntos por cada respuesta correcta).*

- | | |
|---|-------------------------------------|
| (i) La porfirina no verifica la regla de Hückel. | <input type="checkbox"/> |
| (ii) La porfirina es una molécula plana. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iii) La porfirina verifica la regla de Hückel. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iv) Los orbitales p de la porfirina se solapan entre ellos. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (v) En la molécula de porfirina los anillos aromáticos no están conjugados. | <input type="checkbox"/> |

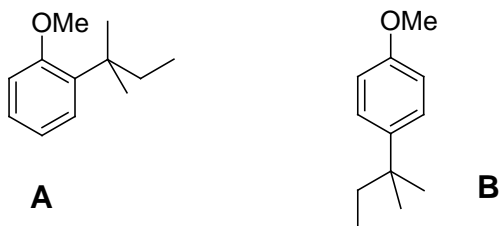
EJERCICIO 2. Puntaje total 34 puntos.

(a) *(Puntaje total sugerido para el ítem es 22,5 puntos totales).*

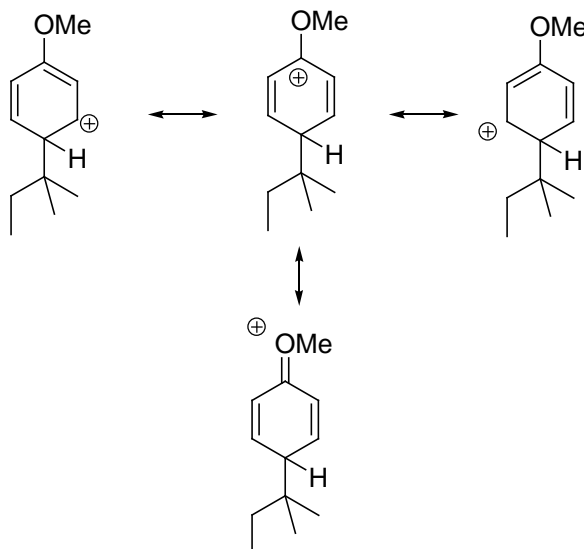
(i) Indica de qué tipo de reacción se trata. Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. (*Se sugiere 3 puntos por la respuesta correcta*).

S_N1	<input type="checkbox"/>	SEA	<input checked="" type="checkbox"/>
Adición electrofílica	<input type="checkbox"/>	Sustitución nucleofílica	<input type="checkbox"/>

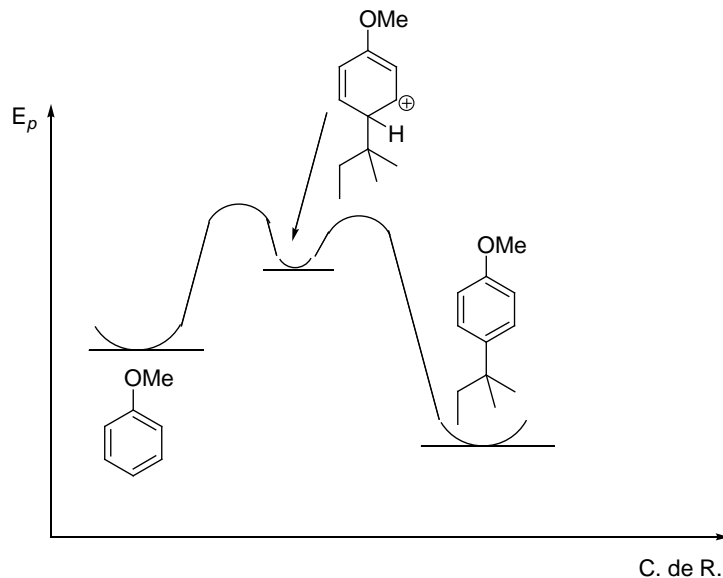
(ii) Dibuja las estructuras de los compuestos **A** y **B**. (*Se sugiere 6 puntos totales, 3 puntos por cada estructura correcta*).



(iii) Escriba las estructuras de resonancia del intermediario que se forma en la reacción para dar el compuesto **B**. (*Se sugiere 8 puntos totales, 2 puntos por cada estructura correcta*).



(iv) Dibuja un diagrama de energía potencial (E_p) vs. Coordenada de reacción para la obtención del compuesto **B**. (*Se sugiere 5,5 puntos totales*).

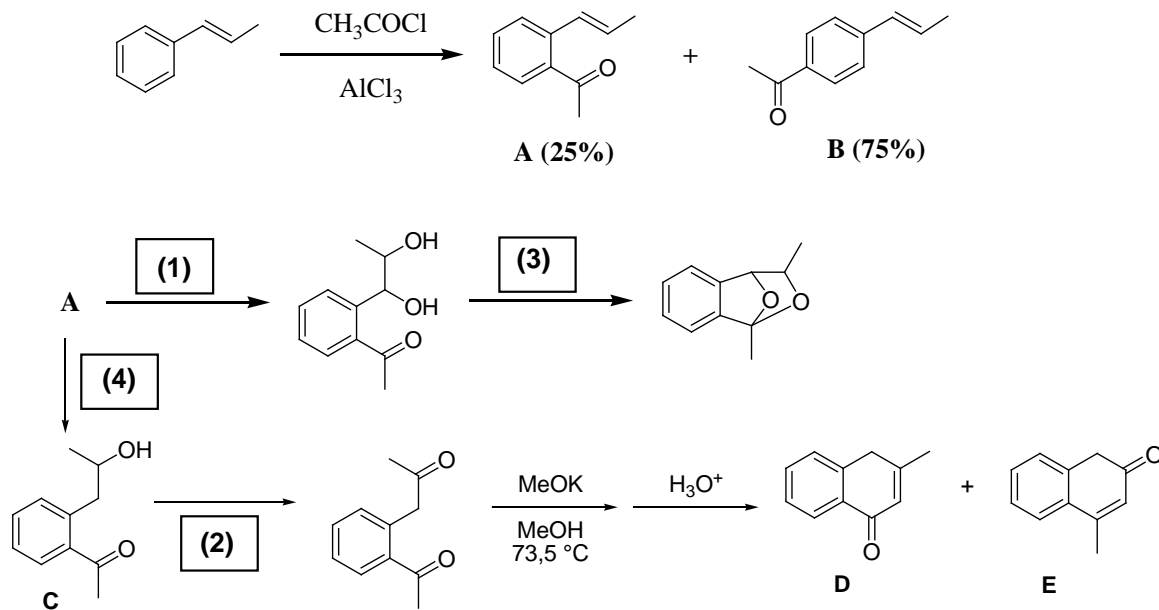


(b) (Se sugiere 11.5 puntos totales para este ítem).

Completa el siguiente esquema de reacciones indicando los reactivos necesarios para realizar las transformaciones químicas y las estructuras de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.

(Se sugiere 7,5 puntos totales, 1,5 puntos por cada estructura de **A**, **B**, **C**, **D** y **E** correctas).

(Se sugiere 4 puntos totales, 1 punto por cada reactivo correcto).



Reactivos: (1) $\text{OsO}_4 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$; (2) CrO_3 , piridina; (3) H^+ ; benceno; (4) i) B_2H_6 ; ii) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$

Las letras que identifican a los compuestos **D** y **E** son intercambiables.

EJERCICIO 3. Puntaje total 33 puntos

(a) (i) *(se sugiere asignar 2 puntos si indica correctamente el par ácido-base que regula a pH = 4,50)*

Para tener una solución reguladora de pH = 4,50 es necesario que la misma contenga un par ácido-base con $pK_a = pH \pm 1$. De esta manera, a partir de las soluciones dadas, la solución reguladora deberá contener HPr y Pr⁻ en concentraciones similares. Entonces:

El par ácido-base que regula a pH = 4,50 es HPr/Pr⁻

(ii) *(se sugiere asignar 3 puntos al cálculo correcto de la concentración del ácido conjugado de la solución reguladora)*

Como dato se da que la concentración de la base conjugada de la solución reguladora es 0,30 M. Es decir, [Pr⁻] = 0,30 M. La concentración del ácido conjugado, es decir [HPr] se puede obtener a partir de la ecuación de Henderson:

$$pH = pK_a + \log \frac{[Pr^-]}{[HPr]}$$

Resolviendo, con pH = 4,50, pK_a = 4,60 y [Pr⁻] = 0,30 M se obtiene que:

[HPr] = 0,378 M

(iii) *(5 puntos totales. Se sugiere asignar 2,5 puntos al cálculo correcto del volumen de la solución de NaPr y 2,5 puntos al cálculo correcto del volumen de la solución de HCl)*

A partir de la información de los items anteriores, se necesita que [HPr] = 0,378 M y [Pr⁻] = 0,300 M. Entonces:

$$[Pr^-] = 0,300 M = \frac{[NaPr]V_{NaPr}}{1L} = \frac{1M V_{NaPr}}{1L}$$

$$[HPr] = 0,378 M = \frac{[HPr]V_{HPr}}{1L} = \frac{1M V_{HPr}}{1L}$$

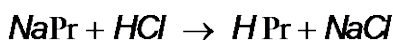
Despejando de ambas ecuaciones, se obtiene que V_{NaPr} = 300 mL y V_{HPr} = 378 mL.

(iv) *(se sugiere asignar 8 puntos totales si justifica correctamente que el compañero Javier le dio la indicación correcta, mostrando los cálculos que lo llevaron a tomar esta decisión)*

En este caso, se agrega NaPr y se convierte parte del mismo en HPr mediante el agregado de HCl. Entonces:

$$[NaPr]_{agregado} = 0,300 M + 0,378 M = \frac{[NaPr]V_{NaPr}}{1L} = \frac{1M V_{NaPr}}{1L}$$

Es decir, la concentración de NaPr agregada deberá corresponder a lo que se necesita de NaPr y de HPr en la solución reguladora de pH = 4,50. De esta manera se puede despejar el V_{NaPr} necesario, que da justamente 678 mL, tal cual le indicó su compañero. Luego, la concentración de HCl agregada deberá corresponder a la que se necesita de HPr en la solución reguladora, de acuerdo a la siguiente reacción:



Es decir:

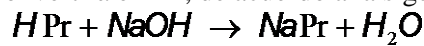
$$[Cl^-]_{\text{agregado}} = [HPr] = 0,378 M = \frac{[HCl]V_{HCl}}{1L} = \frac{5 M V_{HCl}}{1L}$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 75,6$ mL. Dado que el compañero le indicó que debía agregar 150 mL de la solución de HCl, aquí se equivocó. Claramente si agregase 150 mL de la solución de $[HCl] = 5,0$ M, la concentración de HPr en la solución reguladora sería mayor a la deseada.

Entonces, el compañero Javier le indicó correctamente que debía agregar 678 mL de la solución de NaPr, pero se equivocó al decirle que el V_{HCl} necesario era 150 mL, ya que hay que agregar 75,6 mL de dicha solución.

(v) *(se sugiere asignar 4 puntos al cálculo correcto de la diferencia de pH, ΔpH , luego del agregado de NaOH)*

Al agregar NaOH, parte del HPr se convertirá en Pr^- , de acuerdo a la siguiente reacción:



Entonces:

$$[HPr] = 0,378 M - \frac{n_{NaOH} \times 1000}{500} M = 0,378 M - \frac{5 \times 10^{-2} \times 1000}{500} M = 0,278 M$$

$$[Pr^-] = 0,300 M + \frac{n_{NaOH} \times 1000}{500} M = 0,300 M + \frac{5 \times 10^{-2} \times 1000}{500} M = 0,400 M$$

Entonces, el valor de pH luego del agregado de NaOH se puede obtener a partir de la ecuación de Henderson:

$$pH_{\text{final}} = pK_a + \log \frac{[Pr^-]}{[HPr]} = 4,60 + \log \frac{0,400}{0,278}$$

De esta manera, se obtiene que $pH_{\text{final}} = 4,76$.

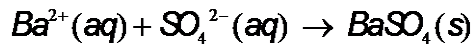
Dado que el pH inicial es 4,50, entonces $\Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}} = 4,76 - 4,50 = 0,26$

(vi) *(se sugiere asignar 3 puntos si justifica correctamente que no es posible preparar una solución reguladora de $pH = 4,50$ mezclando soluciones de NaPr y de NaOH)*

Como ya se comentó más arriba, es necesario que la solución reguladora tenga HPr y Pr^- en concentraciones similares. Si a la solución de NaPr se le agrega NaOH, la concentración de HPr en el equilibrio será muy baja, y despreciable frente a la de Pr^- . De esta manera, no se contará con el par ácido-base HPr/ Pr^- necesario para regular a $pH = 4,50$. Entonces, no será posible preparar una solución reguladora de $pH = 4,50$ mezclando soluciones de NaPr y de NaOH y llevando a volumen con agua destilada. Alejandro no tiene razón.

(b) (i) *(se sugiere asignar 4 puntos al cálculo correcto de la concentración de Ba^{2+} en el equilibrio)*

Al mezclar soluciones de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} , precipitará $BaSO_4$ de acuerdo a la siguiente reacción:



Entonces:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Ba}^{2+}] + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 25 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = 1,67 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{SO}_4^{2-}] + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

Si realizamos $[\text{Ba}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]$ tenemos que:

$$5 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Ba}^{2+}] - [\text{SO}_4^{2-}]$$

Dado que precipita BaSO_4 , entonces se cumple que: $K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$. Entonces:

$$5 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Ba}^{2+}] - \frac{K_{ps}}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

Se trata de una cuadrática en $[\text{Ba}^{2+}]$. Al resolver la cuadrática se obtiene entonces:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

(ii) (se sugiere asignar 1 punto al cálculo correcto de la concentración de SO_4^{2-} en el equilibrio)

Al conocer la concentración de Ba^{2+} , la concentración de SO_4^{2-} sale directamente de la expresión de K_{ps} :

$$K_{ps} = 1,5 \times 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 5 \times 10^{-3} [\text{SO}_4^{2-}]$$

Despejando:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

(iii) (se sugiere asignar 3 puntos al cálculo correcto de la masa en miligramos de BaSO_4 que precipita)

Dado que:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{1 \times 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = 6,67 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{Ba}^{2+}] + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ M} \times 25 \text{ mL}}{75 \text{ mL}} = 1,67 \times 10^{-3} \text{ M} = [\text{SO}_4^{2-}] + \text{BaSO}_4(\text{s})$$

Y que $[\text{Ba}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y que $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$, reemplazando en cualquiera de las 2 ecuaciones anteriores, se obtiene que precipitarán $1,67 \times 10^{-3}$ moles de BaSO_4 en 1 L de solución. Como el volumen final de la solución es de 75 mL, entonces se tendrán $1,25 \times 10^{-4}$ moles de $\text{BaSO}_4(\text{s})$. De esta manera, la masa de BaSO_4 que precipita (en miligramos) se podrá calcular de la siguiente manera:

$$m_{\text{BaSO}_4(\text{s})} = n_{\text{BaSO}_4(\text{s})} \times M_{r \text{BaSO}_4} \times 1000 \text{ mg/g}$$

Reemplazando con los datos se obtiene entonces:

$$m_{\text{BaSO}_4(\text{s})} = 29,2 \text{ mg}$$