

25ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2015
CERTAMEN ZONAL - Respuestas

NIVEL INICIAL

1. ¿A cuántos milímetros de mercurio (mmHg) equivalen 1,23 bar? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 760,00 (b) 922,71 (c) 625,98 (d) 934,80

2. ¿Cuántos moles hay en una muestra de gas que ocupa 1,0 litro a 0,477 atm y 298 K? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) $1,60 \times 10^{-3}$ (b) 0,233 (c) 5,82 (d) $1,95 \times 10^{-2}$

3. A una presión de $1,01 \times 10^5$ Pa, una muestra de un gas ocupa un volumen de 10 litros. ¿Qué volumen ocupará si se reduce la presión hasta $2,02 \times 10^4$ Pa manteniendo la temperatura constante? (*Puntaje sugerido = 7 puntos*)

Como el número de moles de gas y la temperatura se mantienen constantes, entonces:

$$P_i \times V_i = P_f \times V_f$$

Reemplazando con los datos suministrados:

$$1,01 \times 10^5 \text{ Pa} \times 10 \text{ L} = 2,02 \times 10^4 \text{ Pa} \times V_f$$

Se despeja el volumen (V_f) cuando la presión se reduce a $2,02 \times 10^4$ Pa.

$$\text{Volumen (en litros)} = \underline{\quad 50 \quad}$$

4. ¿Qué ley utilizaste para calcular el volumen del ítem anterior? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) Gay Lussac (b) Charles (c) Boyle

5. Una muestra de helio ocupa 600 mL a 27°C y 570 mmHg. La muestra se enfría y el volumen se reduce a 450 mL hasta que la presión es de 380 mmHg. ¿Cuál es la temperatura final en kelvin? (*Puntaje sugerido = 5 puntos*)

- (a) 273 (b) 300 (c) 150 (d) -123

6. Calcula la presión ejercida (en atm) por 1,00 gramo de dióxido de carbono a 398 K en un recipiente de 1,50 litros. (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

Para calcular la presión es necesario recurrir a la ley de gases ideales: $P \times V = n \times R \times T$

1,00 g de dióxido de carbono equivalen a $2,27 \times 10^{-2}$ moles.

Reemplazando en la ecuación anterior es posible obtener la presión, directamente en atm.

Presión (en atm) = 0,494

7. Si se disuelven 31,90 gramos de CuSO_4 en agua hasta obtener 2 L de solución, ¿cuál es la concentración de dicha solución expresada en gramos de CuSO_4 por litro de solución? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 15,95 (b) 31,90 (c) 63,80 (d) 7,98

8. Calcula la concentración molar de una solución que se obtiene disolviendo 175,35 g de NaCl en agua hasta completar 6 litros de solución. (*Puntaje sugerido = 7 puntos*)

Para conocer la concentración molar, es necesario determinar el número de moles de NaCl por litro de solución.

175,35 g de NaCl equivalen a 3 moles de NaCl .

Esos 3 moles de NaCl se encuentran en 6 litros de solución. Luego, 3 moles / 6 litros es directamente la concentración molar de la solución.

Concentración molar = 0,5 M

9. Se cuenta en el laboratorio con una solución acuosa de Na_2SO_3 de concentración 0,80 M.

(a) ¿Cuál es la concentración molar del catión? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (i) 0,80 M (ii) 1,60 M (iii) 0,40 M (iv) 2,40 M

(b) ¿Cuál es la concentración de la solución expresada en %m/V? (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

Se tiene como dato que la concentración es 0,80 M, es decir, 0,80 moles de Na_2SO_3 por litro de solución. Y se desea conocer cuántos gramos de Na_2SO_3 hay en 100 mL de solución.

Con el M_r del Na_2SO_3 (126,04 g/mol) es posible conocer los gramos de Na_2SO_3 por litro de solución.

Se obtiene, entonces, que hay 100,832 g de Na_2SO_3 por litro.

Luego, como el % m/V corresponde a la masa de Na_2SO_3 por 100 mL de solución, hay que dividir por 10 la masa arriba obtenida.

Concentración en % m/V = 10,08

10. Una solución cuya densidad es de $1,46 \text{ g/cm}^3$ contiene 655 g de KOH por litro. ¿Cuál es el porcentaje en peso de KOH en dicha solución? (*Puntaje sugerido = 5 puntos*)

(a) 44,86

(b) 11,68

(c) 65,5

(d) 1,17

11. ¿Qué masa (en gramos) de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) deberá pesarse para preparar 500 mL de una solución acuosa que contenga 10 partes por millón (ppm) de cromo? (*Puntaje sugerido = 10 puntos*)

10 ppm de Cr corresponden a 10 mg de Cr por litro de solución. Como se desean preparar 500 mL de solución, entonces serán necesarios 5 mg de Cr.

5 mg de Cr ($A_r = 51,996$) equivalen a $9,62 \times 10^{-5}$ moles. Como por mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (que es la fuente de Cr para preparar la solución) hay 2 moles de Cr, entonces se necesitarán $4,81 \times 10^{-5}$ moles de dicha sal. Multiplicando este número de moles por el M_r del $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (294,18) se obtiene directamente la masa en gramos que deberá pesarse.

Masa de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 0,014 g

12. Determina la fracción molar de metanol (CH_3OH) en una solución preparada disolviendo 1,20 g del mismo en 18 g de H_2O . (*Puntaje sugerido = 8 puntos*)

La fracción molar de metanol corresponde a: moles de metanol / moles totales. Los moles totales se calculan sumando los moles de metanol más los moles de agua.

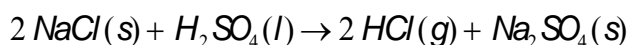
1,20 g de metanol ($M_r = 32,04$) corresponden a 0,0375 moles.

18 g de agua ($M_r = 18$) corresponden a 1 mol.

Entonces, moles totales = 1,0375. Realizando la cuenta $0,0375 / 1,0375$ se obtiene directamente la fracción molar de metanol en la solución.

Fracción molar de CH_3OH = 0,036

13. Dada la siguiente reacción equilibrada:



(a) Determina la masa (en gramos) de H_2SO_4 ($M_r = 98,0$) que será necesaria para reaccionar con 14,6 g de NaCl ($M_r = 58,4$). (*Puntaje sugerido = 7 puntos*)

14,6 g de NaCl equivalen a 0,25 moles. Luego, mirando la estequiometría de la reacción, se deduce que serán necesarios 0,125 moles de H_2SO_4 . Multiplicando esta cantidad por el M_r del H_2SO_4 , se obtiene directamente la masa de ácido necesaria.

Masa de H_2SO_4 = 12,25 g

(b) Si se hacen reaccionar 14,6 g de NaCl ($M_r = 58,4$) con cantidad suficiente de H_2SO_4 , ¿cuál es el número de moles de HCl que se puede obtener? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

(i) 1,000 (ii) 0,500 (c) 0,125 (iv) 0,250

14. Cuando se calienta $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (donde n corresponde al número de moles de agua por mol de CaSO_4), toda el agua se elimina. Si a partir de 43,0 g de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se pueden obtener, luego del calentamiento, 34,0 g de CaSO_4 ($M_r = 136$), ¿cuál es el valor de n ? (*Puntaje sugerido = 9 puntos*)

Al calentar $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lo único que se pierde es agua. Entonces, la diferencia de masa ($43,0 \text{ g} - 34,0 \text{ g} = 9 \text{ g}$) corresponde al H_2O que se perdió durante el calentamiento.

9 g de agua corresponden a 0,5 moles.

Luego, 34,0 g de CaSO_4 equivalen a 0,25 moles. Es decir, se obtienen 0,25 moles de CaSO_4 y se pierden 0,5 moles de agua. En otras palabras, $n = 2$, ya que por cada mol de CaSO_4 obtenido se pierden, además, 2 moles de agua.

$$n = \underline{\underline{2}}$$

15. Se quieren obtener 15 L de dióxido de carbono (CO_2) (medidos en CNPT) a partir de la siguiente reacción:



Calcula qué volumen de una solución de HCl 35 %m/V se necesita. (**Puntaje sugerido = 8 puntos**)

Primero será necesario calcular el número de moles de CO_2 que se desean obtener. Para ello se usa la ley de los gases ideales, con $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 273 \text{ K}$. Se obtiene que $n_{\text{CO}_2} = 0,67$ moles.

Por estequiometría de la reacción, serán necesarios 1,34 moles de HCl.

Se tiene una solución que contiene 35 g de HCl en 100 mL de solución. Es decir, 0,96 moles de HCl en 100 mL de solución.

Por regla de tres simple, es posible obtener el volumen necesario de la solución de HCl 35 % m/V.

$$\text{V de HCl 35 \% m/V} = \underline{\underline{139,55}} \text{ mL}$$

NIVEL 1

EJERCICIO 1. (40 puntos)

$$(a) \text{ densidad relativa } SO_2 = \frac{(32,07 + 2 \cdot 16,00) \text{ g mol}^{-1}}{(0,8 \cdot 28,02 + 0,2 \cdot 32,00) \text{ g mol}^{-1}} = 2,22$$

Se sugiere asignar 6 puntos totales.

$$(b) n_{SO_2} : \frac{2,00 \text{ mL} \cdot 1,461 \text{ g mL}^{-1}}{(32,07 + 2 \cdot 16,00) \text{ g mol}^{-1}} = 0,0456 \text{ moles}$$

$$\text{Volumen } SO_2 : \frac{0,0456 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 18,5) \text{ K}}{(1015 \text{ hPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{1013 \text{ hPa}})} = 1,09 \text{ L}$$

Se sugiere asignar 8 puntos totales.

$$(c) \text{ Presión parcial } SO_2 : \frac{0,0456 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 18,5) \text{ K}}{(12,5 \text{ m} \cdot 10 \text{ m} \cdot 4,2 \text{ m} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3})} = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$$

Se sugiere asignar 5 puntos totales.

$$(d) \text{ Contenido relativo de } SO_2 \text{ en el aire: } \frac{2,1 \times 10^{-6} \text{ atm}}{1,002 \text{ atm}} \times 2,22 = 4,7 \times 10^{-6}$$

$$\text{Contenido de } SO_2 \text{ en el aire} = 4,7 \text{ ppm}$$

Se sugiere asignar 5 puntos totales.

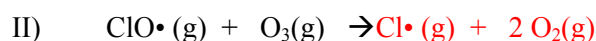
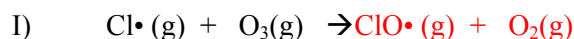
$$(e) n_{CCl_4} : \frac{3,80 \text{ atm} \cdot 110.000 \text{ L}}{0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 115) \text{ K}} = 19.016 \text{ moles}$$

$$n_{HF} : \frac{750.000 \text{ g}}{(1,01 + 19,00) \text{ g mol}^{-1}} = 37.481 \text{ moles} \quad (\text{Reactivo limitante})$$

$$\text{masa Freón - 12: } 37.481 \text{ moles HF} \frac{1 \text{ mol Freón}}{2 \text{ moles HF}} \frac{120,91 \text{ g}}{\text{mol Freón}} \cdot 0,95 = 2,15 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Se sugiere asignar 9 puntos totales.

(f)



Se sugiere asignar 5 puntos totales (2,5 puntos por cada ecuación química).

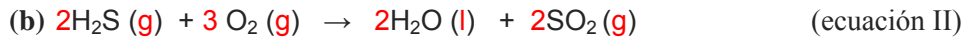


Se sugiere asignar 2 puntos totales

EJERCICIO 2. (29 puntos)



Se sugiere asignar 3 puntos totales



Se sugiere asignar 4 puntos totales (Nota: los estados de agregación se toman considerando condiciones estándar, se sugiere no penalizar si los estudiantes consideran que el agua se encuentra en estado gaseoso, ya que dependiendo de las condiciones es perfectamente factible)

- (c) Sabiendo que la entalpía de combustión del azufre (ecuación I) es de $-2390 \text{ kJ mol}^{-1}$ (expresada por mol de S_8 quemado), calcula la energía liberada al quemar una barra de azufre de 28,0 g con cantidad suficiente de oxígeno.

$$\text{Energía liberada: } 2390 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{S}_8}{(32,07 \cdot 8) \text{ g}} \cdot 28,0 \text{ g} = 260,8 \text{ kJ}$$

Se sugiere asignar 10 puntos totales



$$\Delta H_c \text{H}_2\text{S} = \frac{\Delta H_c \text{S}_8}{8} - \Delta H_f \text{H}_2\text{S}$$

$$\Delta H_c \text{H}_2\text{S} = -240,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_c \text{H}_2\text{S} = -240,7 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{(2 \cdot 1,01 + 32,07) \text{ g}}$$

$$\Delta H_c \text{H}_2\text{S} = -7,06 \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\Delta H_c \text{S}_8 = -2390 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{(8 \cdot 32,07) \text{ g}}$$

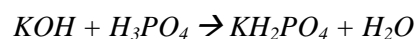
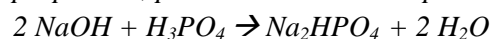
$$\Delta H_c \text{S}_8 = -8,13 \text{ kJ g}^{-1}$$

Respuesta: El S_8 libera mayor cantidad de energía por gramo.

Se sugiere asignar 12 puntos totales

EJERCICIO 3. (31 puntos)

- (a) Se espera que los estudiantes planteen ecuaciones químicas de neutralización de los ácidos y bases propuestos, para obtener las sales pedidas, tales como:



Y que planteen cálculos estequiométricos adecuados:

$$\text{Vol.}_{\text{NaOH}} = \frac{55,8 \text{ g } \text{Na}_2\text{HPO}_4}{141,96 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{2 \text{ mol } \text{NaOH}}{2 \text{ mol } \text{Na}_2\text{HPO}_4} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{2 \text{ mol}} = 98,27 \text{ mL}$$



$$Vol_{KOH} = \frac{15,2g \text{ KH}_2\text{PO}_4}{136,09 \text{ g mol}^{-1}} \frac{1 \text{ mol KOH}}{\text{mol KH}_2\text{PO}_4} \frac{250 \text{ mL}}{2,5 \text{ mol}} = 11,17 \text{ mL}$$

$$Vol_{NH_3} = \frac{10,0g \text{ NH}_4\text{Cl}}{53,49 \text{ g mol}^{-1}} \frac{1 \text{ mol NH}_3}{\text{mol NH}_4\text{Cl}} \frac{17,03 \text{ g}}{\text{mol NH}_3} \frac{100 \text{ g}}{35,0 \text{ g}} \frac{\text{mL}}{0,880 \text{ g}} \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 2,58 \text{ mL}$$

$$Vol_{HCl} = \frac{10,0g \text{ NH}_4\text{Cl}}{53,49 \text{ g mol}^{-1}} \frac{1 \text{ mol HCl}}{\text{mol NH}_4\text{Cl}} \frac{36,46 \text{ g}}{\text{mol HCl}} \frac{100 \text{ g}}{37,5 \text{ g}} \frac{\text{mL}}{1,184 \text{ g}} \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 3,84 \text{ mL}$$

$$Vol_{H_3PO_4} = \left(\frac{55,8g \text{ Na}_2\text{HPO}_4}{141,96 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{15,2g \text{ KH}_2\text{PO}_4}{136,09 \text{ g mol}^{-1}} \right) \frac{98,00 \text{ g}}{\text{mol H}_3\text{PO}_4} \frac{100 \text{ g}}{85,0 \text{ g}} \frac{\text{mL}}{1,685 \text{ g}} \frac{250 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 8,63 \text{ mL}$$

$$Vol_{H_2O} : 250,00 \text{ mL} - 98,27 \text{ mL} - 11,17 \text{ mL} - 2,58 \text{ mL} - 3,84 \text{ mL} - 8,63 \text{ mL} = 125,51 \text{ mL}$$

Se sugiere asignar 12 puntos totales.

$$(b) \text{ Conc. NaOH} : \frac{0,2178 \text{ g KC}_2\text{H}_3\text{O}_4}{204,22 \text{ g mol}^{-1}} \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\text{mol KC}_2\text{H}_3\text{O}_4} \frac{100,0 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}} \frac{1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}}{15,65 \text{ mL}} = 1,36 \text{ M}$$

Se sugiere asignar 9 puntos totales.

$$(c) \text{ Conc. HCl} : \frac{0,2383 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{106,99 \text{ g mol}^{-1}} \frac{2 \text{ moles HCl}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \frac{100,0 \text{ mL}}{2,00 \text{ mL}} \frac{36,46 \text{ g mol}^{-1}}{18,50 \text{ mL}} \frac{100 \%}{1,184 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}} = 37,46 \%$$

Se sugiere asignar 10 puntos totales.

NIVEL 2

EJERCICIO 1 (35 Puntos)

(a) Observando los datos presentados en la tabla, la concentración inicial se consume a la mitad a los 2000 segundos (tiempo de vida media), y luego de otros 2000 segundos (4000 segundos totales), esa concentración vuelve a irse a la mitad. Esto implica que el tiempo de vida media NO DEPENDE DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL, por lo que necesariamente la reacción es de orden 1 en N_2O_5 . Nota: Si el participante obtiene el orden analíticamente, considerar todos los puntos. **(10 puntos)**

(b) $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak} = 2000s \Rightarrow k = \frac{\ln(2)}{2.2000s} = 1,73 \times 10^{-4} s^{-1}$ **(5 puntos)**

(c) El mecanismo 2 no es consistente con el orden hallado experimentalmente porque plantea que la reacción procede en un solo paso elemental que resulta de orden 2 en N_2O_5 . El mecanismo 1 es consistente en la medida que el primer paso es el determinante de la velocidad por lo que $v = k_1 [N_2O_5]^1$ **(5 puntos)**

(d)

$$\frac{v(450K)}{v(298K)} = \frac{k(450K)}{k(298K)} = 3 = \frac{A \exp\left[-\frac{E_{act}}{R \cdot 450K}\right]}{A \exp\left[-\frac{E_{act}}{R \cdot 298K}\right]} = \exp\left[-\frac{E_{act}}{R} \left(\frac{1}{450K} - \frac{1}{298K}\right)\right] \Rightarrow E_{act} = 8,06 \frac{kJ}{mol}$$

(10 Puntos)

(e) Se espera que la reacción $N_2O_4 \xrightarrow{k_4} 2NO_2$ sea endotérmica. Esto se debe a que la descomposición del dímero N_2O_4 procede rompiendo un enlace químico (enlace N-N) sin formar ningún enlace nuevo. De ese modo, como la ruptura de un enlace necesariamente es endotérmica, el valor de ΔU del proceso debe ser negativo **(5 Puntos)**

EJERCICIO 2 (35 Puntos Totales)

(a) $\Delta H^\circ_{comb}(\text{glucosa, s}) = 6 \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) + 6 \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - 6 \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\circ(\text{glucosa, s})$

$$\Delta H_f^\circ(\text{glucosa, s}) = 6 \times (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \times (-393 \text{ kJ mol}^{-1}) - 6 \times (0 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-2800 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{glucosa, s}) = -1274 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ **(10 Puntos)**}$$

(b) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Si bien conozco ΔH , necesito ΔS para calcular ΔG .

$$\Delta S^\circ = 6 S^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) + 6 S^\circ(\text{H}_2\text{O, l}) - 6 S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{glucosa, s}) = 256 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Finalmente, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2800 \text{ kJ mol}^{-1} - 298\text{K} \times (0,256 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -2876,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ **(5 Puntos)**

(c) Se trabaja a presión constante por lo que $Q = \Delta H = 2 \times (-2800 \text{ kJ mol}^{-1}) = -5600 \text{ kJ mol}^{-1}$. **(2,5 Puntos)**

(d) Si se trabaja a volumen constante, $Q = \Delta U$, que en este caso es igual a ΔH puesto que $(\Delta n)RT = 0$. Por lo tanto, en este caso también $Q = -5600 \text{ kJ mol}^{-1}$ **(2,5 Puntos)**

$$(e) 0 = n\Delta\bar{H}_{comb}^0 + 6nC_p(CO_2, g)\Delta T + 6nC_p(H_2O, l)\Delta T + C_k\Delta T$$

$$-C_k\Delta T = n(\Delta\bar{H}_{comb}^0 + 6C_p(CO_2, g)\Delta T + 6C_p(H_2O, l)\Delta T)$$

$$n = \frac{-C_k\Delta T}{(\Delta\bar{H}_{comb}^0 + 6C_p(CO_2, g)\Delta T + 6C_p(H_2O, l)\Delta T)}$$

$$n = \frac{-50 \text{ JK}^{-1}(72 \text{ K})}{(-2800000 \text{ J} + 6 \times 37,4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}(72 \text{ K}) + 6 \times 75,2 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}(72 \text{ K}))} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

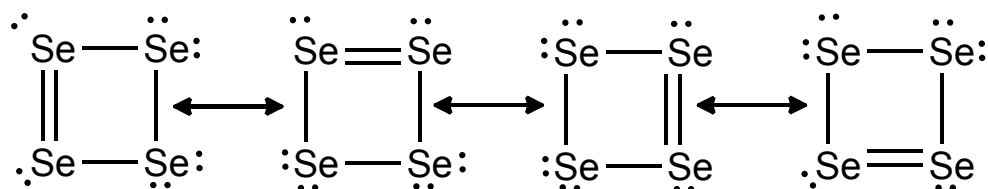
(10 Puntos)

(f) La temperatura final hubiese sido menor porque parte del calor desprendido por la combustión se emplearía para llevar el exceso de oxígeno hasta la temperatura final. **(5 Puntos)**

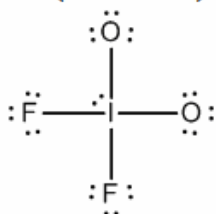
EJERCICIO 3 (30 Puntos)

(a)

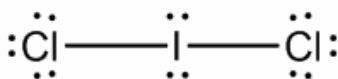
i- **(10 Puntos)**



ii- **(5 Puntos)**



iii- **(5 Puntos)**



(b) En $[IO_2F_2]^-$, la hibridización del átomo de I central es sp^3d , y los enlaces con los átomos periféricos son de tipo $\sigma(sp^3d, p)$. En $[ICl_2]^+$, la hibridización del átomo de I central es sp^3 , y los dos enlaces son los cloros son de tipo $\sigma(sp^3, p)$ **(10 Puntos)**

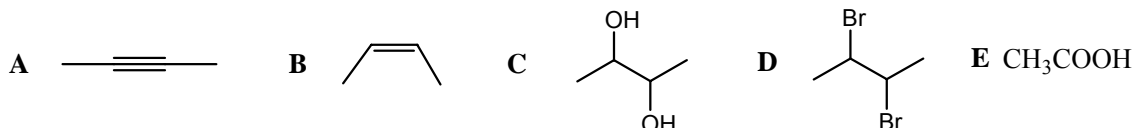
NIVEL 2BIS

Los ejercicios 1 y 2 son los mismos que los de Nivel 2, y en este nivel cambia el Ejercicio 3.

EJERCICIO 3 (30 Puntos)

(a) Puntaje sugerido: 20 Puntos, 4 Puntos por cada estructura correcta.

Las estructuras de los compuestos **A** – **E** son los siguientes.



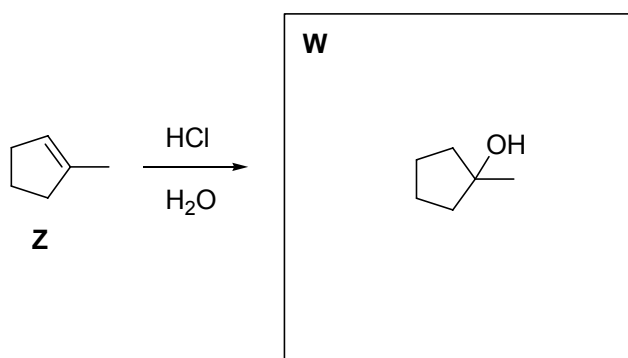
Si el estudiante propone como compuesto **A** al 1-butino, se considerará incorrecta la propuesta ya que en la reacción de ozonólisis se obtendrían dos productos **E1** (ácido fórmico) y **E2** (ácido propiónico) y no un único producto como se indica en el Esquema. En base a esto, se restarán **4 Puntos** por la estructura propuesta de **A** incorrecta.

No aplicar doble penalización. Considerar que el estudiante puede responder el ejercicio completando las estructuras de los productos **C** – **E** que resulten de considerar al 1-buteno como respuesta correcta para el compuesto **B**.

(b) El producto que se forma es el acetaldehído: CH₃CHO.

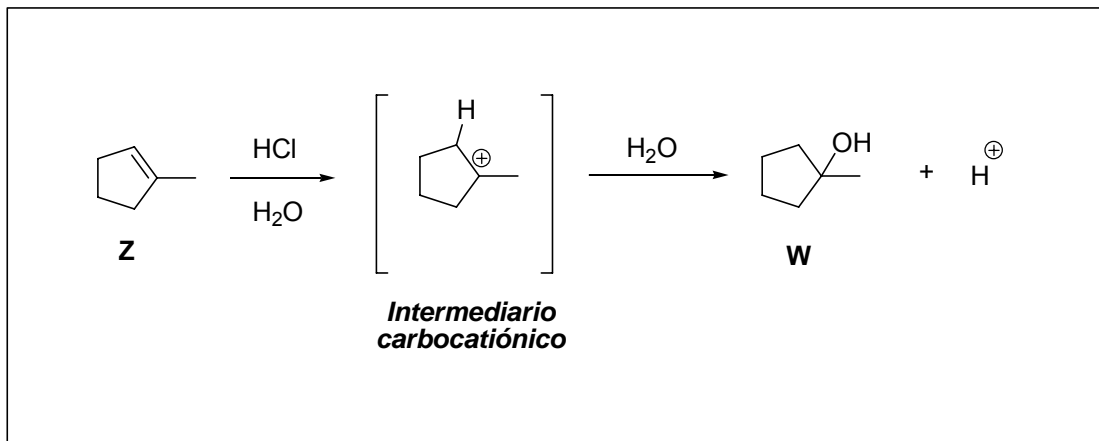
Puntaje sugerido: 2 Puntos.

(c) La estructura del producto **W** que se forma a partir del compuesto **Z** es la indicada en el recuadro. **Puntaje sugerido: 4 Puntos, cualquier otra estructura propuesta se le asignará 0 Puntos.**



(d) El mecanismo de la transformación química de **Z** a **W** es el siguiente.

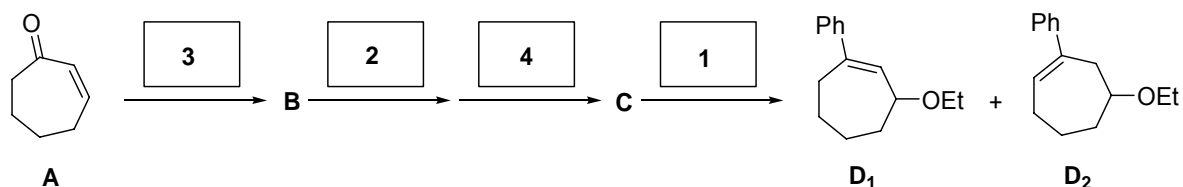
Puntaje sugerido: 4 Puntos.



NIVEL 3

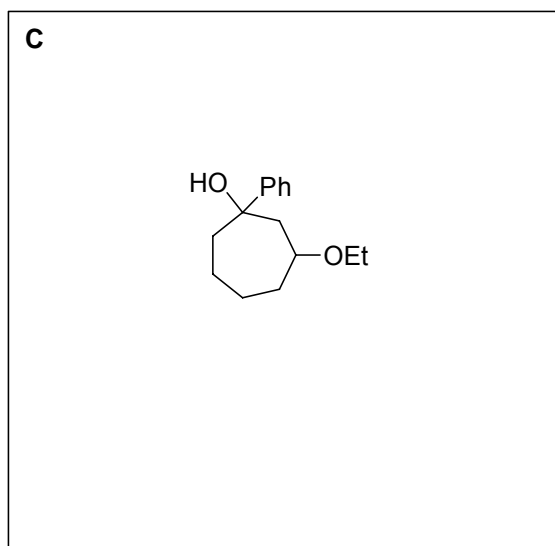
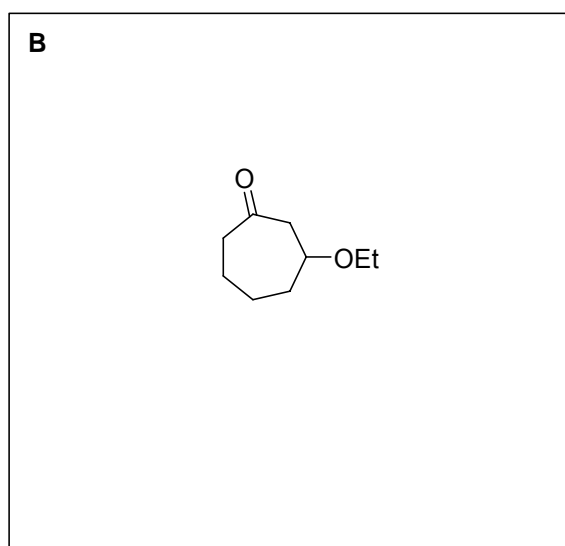
Problema 1 (35 Puntos).(i).

(a) Escribe los reactivos correctos en los casilleros del esquema.



Puntaje total sugerido: 8 Puntos; 2 puntos por cada reactivo correcto.

(b) Dibuja las estructuras de los intermediarios **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



Puntaje total sugerido: 6 Puntos; 3 puntos por cada compuesto correcto.

(c) ¿Cuántos estereoisómeros de **B** se forman en la transformación de **A** a **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) Se forman dos estereoisómeros. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 2) Se forman un par de enantiómeros. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 3) Se forman un par de diasterómeros. | <input type="checkbox"/> |
| 4) No se forman esteresoisómeros. | <input type="checkbox"/> |

Puntaje total sugerido: 2 Puntos; 1 punto por cada respuesta correcta.

(d) ¿Cuál es la función de la solución saturada de cloruro de amonio? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 1) La función es la de protonar al carbonilo. | <input type="checkbox"/> |
| 2) La función es la de protonar el alcóxido. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 3) La función es la de protonar el alcóxido y deshidratarlo. | <input type="checkbox"/> |
| 4) No cumple con ninguna función. | <input type="checkbox"/> |

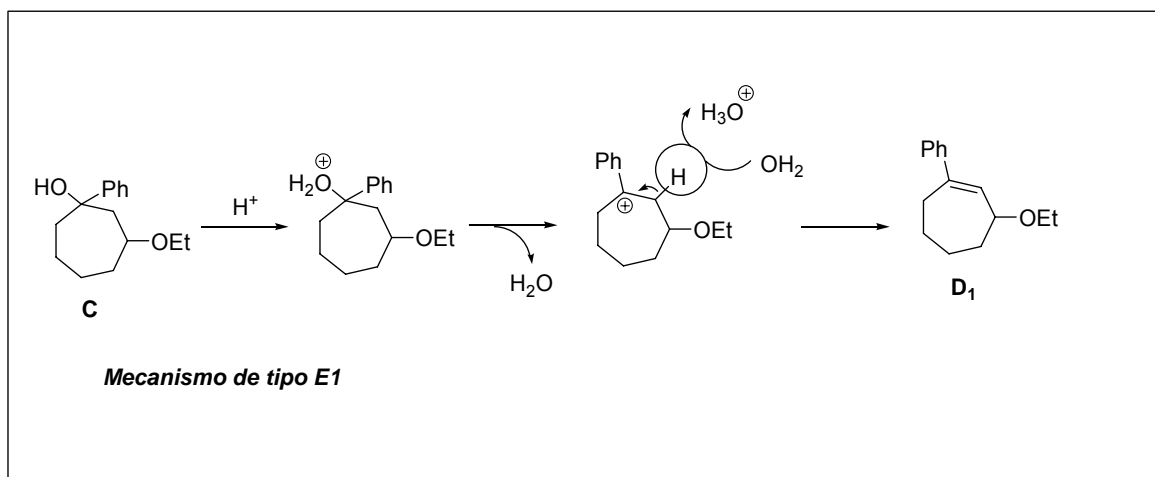
Puntaje total sugerido: 1 Punto por respuesta correcta.

(e) ¿Cuántos estereoisómeros presentará el compuesto **D₁**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| 1) No presenta estereoisómeros. | <input type="checkbox"/> |
| 2) Presentará dos estereoisómeros. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 3) Presentará un par de enantiómeros. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| 4) Presentará un par de diastereómeros. | <input type="checkbox"/> |

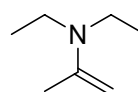
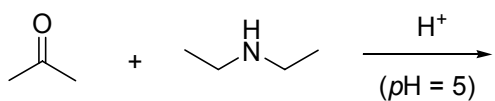
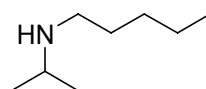
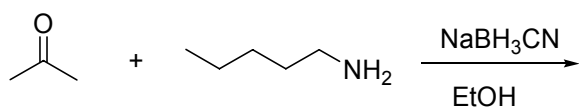
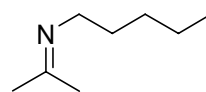
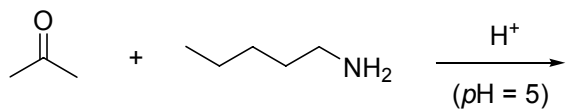
Puntaje total sugerido: 2 Puntos; 1 punto por cada respuesta correcta.

(f) Escriba detalladamente el mecanismo de reacción de la transformación de **C** a **D₁**.



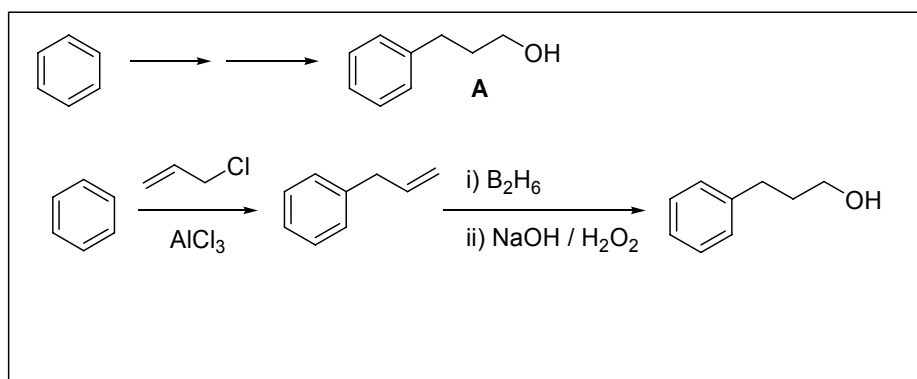
Puntaje total sugerido: 7 Puntos por el mecanismo correcto.

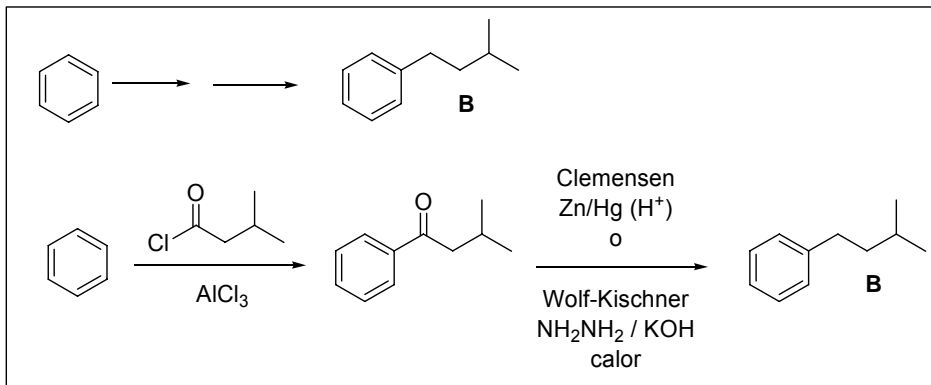
(ii) Dibuje los productos en los correspondientes recuadros que se obtienen en las reacciones que se indican a continuación.



Puntaje total sugerido: 9 Puntos; 3 puntos por cada producto correcto.

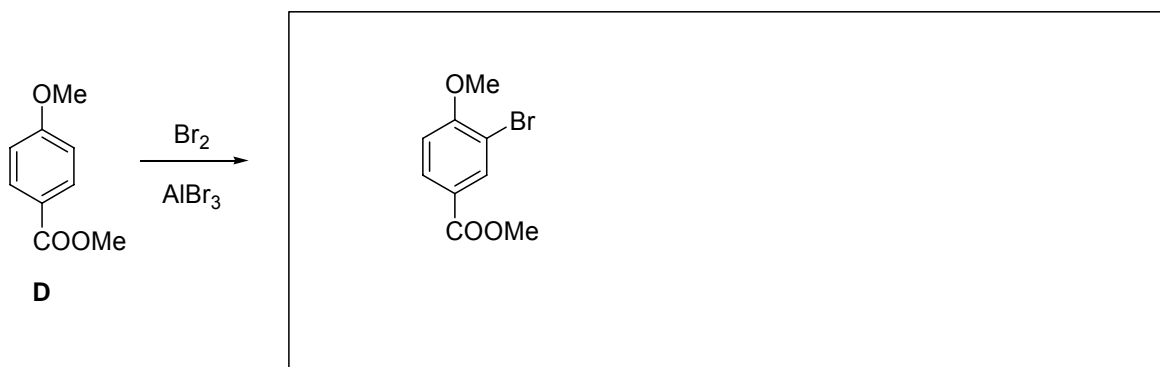
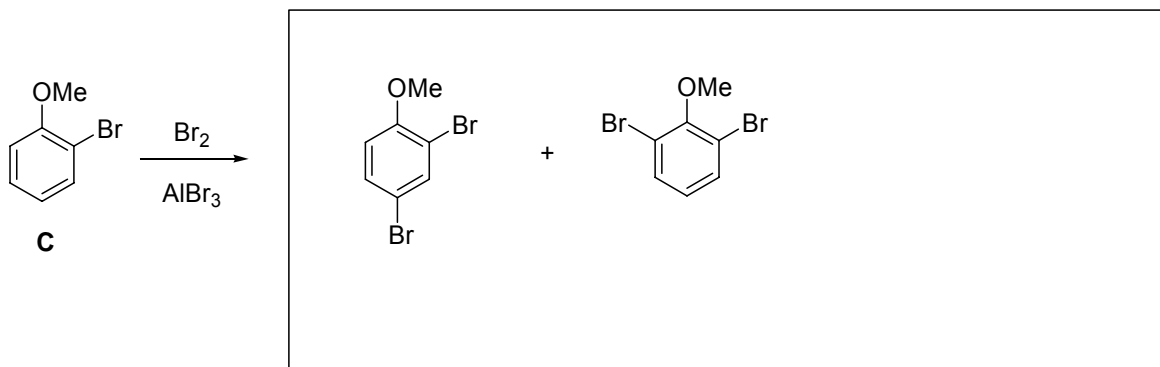
Problema 2 (24 Puntos). (i) Muestra la secuencia para cada compuesto en los correspondientes recuadros.





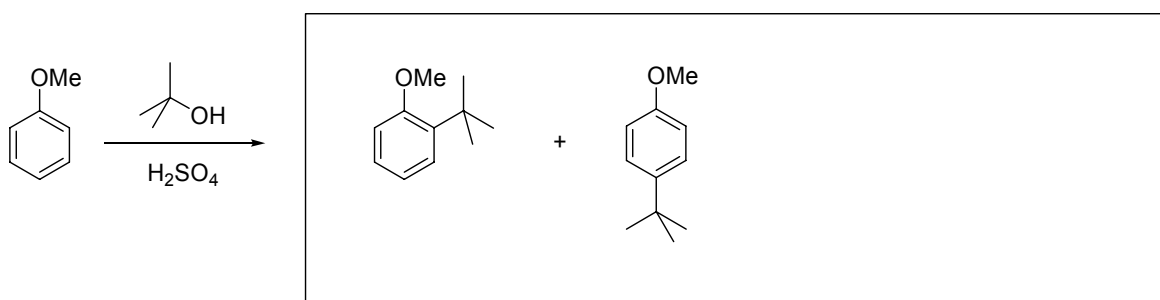
Puntaje total sugerido: 14 Puntos; por cada reactivo correcto, 2 puntos; por cada intermediario correcto, 3 puntos.

(ii) Dibuja los regioisómeros en los correspondientes recuadros.



Puntaje total sugerido: 6 Puntos; 2 puntos por cada producto correcto.

(iii) Dibuja los productos que se obtienen en el correspondiente recuadro.



Puntaje total sugerido: 4 Puntos; 2 puntos por cada producto correcto.

Problema 3 (41 Puntos).

(a)

(i) **Puntaje parcial sugerido 4 puntos:** 1 punto por cada concentración molar correcta y 2 puntos por el pH correcto.

Primero será necesario conocer la concentración molar de “Tris” y de “Tris-H⁺” en solución. Dado que se prepara 1 L de solución por disolución de los respectivos sólidos, directamente:

$$[\text{Tris}] = \frac{m_{\text{Tris}}}{M_{r^{\text{Tris}}}} \times \frac{1}{1\text{ L}} = \frac{12,43\text{ g}}{121,135\text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1}{1\text{ L}} = 0,1026\text{ M}$$

$$[\text{Tris-H}^+] = \frac{m_{\text{Tris-HCl}}}{M_{r^{\text{Tris-HCl}}}} \times \frac{1}{1\text{ L}} = \frac{4,67\text{ g}}{157,596\text{ g mol}^{-1}} \times \frac{1}{1\text{ L}} = 0,0296\text{ M}$$

Luego, utilizando la ecuación de Henderson se obtiene el valor de pH:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{Tris}]}{[\text{Tris-H}^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{0,1026}{0,0296}\right) = 8,60$$

De esta manera se obtiene que **pH = 8,60**.

(ii) **Puntaje parcial sugerido 10 puntos:** 5 puntos por cada volumen correcto.

Como se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 7,80 a partir de soluciones de “Tris” y de “Tris-HCl”, entonces: 50,0 mL = V^{“Tris”} + V^{“Tris-HCl”}. Luego, las concentraciones en solución serán:

$$[\text{Tris}] = \frac{0,08\text{ M} \times V_{\text{Tris}}}{50,0\text{ mL}} \quad \text{y} \quad [\text{Tris-H}^+] = \frac{0,03\text{ M} \times V_{\text{Tris-HCl}}}{50,0\text{ mL}}$$

Dado que ambos volúmenes están relacionados (su suma debe ser 50,0 mL), por ejemplo se puede escribir al V^{“Tris-HCl”} en función de V^{“Tris”} y, entonces, la concentración de Tris-H⁺ queda:

$$[\text{Tris-H}^+] = \frac{0,03\text{ M} \times (50,0\text{ mL} - V_{\text{Tris}})}{50,0\text{ mL}}$$

Como se está preparando una solución reguladora, entonces es posible utilizar la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = 7,80 = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{Tris}]}{[\text{Tris-H}^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{\frac{0,08\text{ M} \times V_{\text{Tris}}}{50,0\text{ mL}}}{\frac{0,03\text{ M} \times (50,0\text{ mL} - V_{\text{Tris}})}{50,0\text{ mL}}}\right)$$

Como se puede ver en la expresión anterior, la única incógnita es V_{Tris} . Despejando, se obtiene que $V_{\text{Tris}} = 8,54 \text{ mL}$. Luego, $V_{\text{Tris-HCl}} = 41,46 \text{ mL}$.

(iii) Puntaje parcial sugerido 8 puntos.

Si a 1,0 L de la solución del ítem (i) se le agregan 12,0 mL de solución de HCl 1,0 M, las nuevas concentraciones de “Tris” y de “Tris- H^+ ” serán:

$$[\text{Tris}] = \frac{0,1026 \text{ M} \times 1000 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} - \frac{1,0 \text{ M} \times 12 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} = 0,0895 \text{ M}$$

$$[\text{Tris-} H^+] = \frac{0,0296 \text{ M} \times 1000 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} + \frac{1,0 \text{ M} \times 12 \text{ mL}}{1012 \text{ mL}} = 0,0411 \text{ M}$$

Como se sigue teniendo una solución reguladora, entonces el pH puede obtenerse a partir de la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{Tris}]}{[\text{Tris-} H^+]}\right) = 8,06 + \log\left(\frac{0,0895}{0,0411}\right) = 8,40$$

Se obtiene entonces que **pH = 8,40**.

(iv) Puntaje parcial sugerido 4 puntos: 2 puntos por cada respuesta correcta.

1- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y HCl.	X
2- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris” y NaOH.	
3- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y HCl.	
4- Mezclando cantidades adecuadas de soluciones de “Tris-HCl” y NaOH.	X

(b)

(i) Puntaje parcial sugerido 3 puntos

Para que comience a precipitar Hg_2I_2 , hay que determinar la concentración de I^- que cumple que la concentración de Hg_2^{2+} en solución sea 0,010 M, utilizando la expresión del K_{ps} correspondiente:

$$K_{\text{psHg}_2\text{I}_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = 0,01 \times [\text{I}^-]^2$$

Despejando, se obtiene que: **$[\text{I}^-] = 6,78 \times 10^{-14} \text{ M}$** .

(ii) Puntaje parcial sugerido 4 puntos

Cuando comienza a precipitar PbI_2 , se cumple que $[\text{Pb}^{2+}]$ es 0,010 M. De la expresión de K_{ps} del PbI_2 se puede obtener la concentración de I^- en solución:

$$K_{ps \text{PbI}_2} = 7,9 \times 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = 0,01 \times [\text{I}^-]^2$$

Despejando se obtiene que $[\text{I}^-] = 8,89 \times 10^{-4} \text{ M}$. Con esta concentración de I^- se puede obtener cual es la concentración de Hg_2^{2+} en solución, a partir de la expresión de su K_{ps} :

$$K_{ps \text{Hg}_2\text{I}_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [8,89 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando se obtiene que $[\text{Hg}_2^{2+}] = 5,82 \times 10^{-23} \text{ M}$.

(iii) Puntaje parcial sugerido 8 puntos: 3 puntos por cada concentración y 2 puntos si indica que SI es posible separar ambos cationes.

Dado que se conoce la concentración final de I^- en solución, es posible ver si precipitan ambos ioduros y, además, qué concentración quedará de cada catión en solución.

Comenzando con el Pb^{2+} :

$$K_{ps \text{PbI}_2} = 7,9 \times 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}] \times [1 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Pb}^{2+}] = 0,79 \text{ M}$, valor que indica que NO precipita PbI_2 (ya que se trata de una concentración mayor a la que tiene la solución inicialmente) y entonces la concentración de Pb^{2+} en solución será la que había inicialmente: $[\text{Pb}^{2+}] = 0,010 \text{ M}$.

Siguiendo con el Hg_2^{2+} :

$$K_{ps \text{Hg}_2\text{I}_2} = 4,6 \times 10^{-29} = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [\text{I}^-]^2 = [\text{Hg}_2^{2+}] \times [1 \times 10^{-4}]^2$$

Despejando, se obtiene que: $[\text{Hg}_2^{2+}] = 4,6 \times 10^{-21} \text{ M}$.

Luego, como el Pb(II) no precipita y, por otro lado, la concentración de Hg_2^{2+} en solución es mucho menor que $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, se puede decir entonces que **SI es posible la separación de ambos cationes**.