

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 1 DE SETIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL INICIAL - RESPUESTAS

1. Los puntos de fusión normales del mercurio y del cesio son $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F). (*Puntaje sugerido = 6 puntos; 1,5 puntos por cada respuesta correcta*)

- (i) A $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ambas sustancias son gases.
- (ii) A $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ambas sustancias son sólidas.
- (iii) A $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ el mercurio es líquido y el cesio sólido.
- (iv) A $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ambas sustancias son líquidas.

F
V
V
V

2. Un dado elemento químico tiene número atómico 89 y masa atómica 227. ¿Cuál es su número de neutrones? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

- (a) 138 (b) 316 (c) 89 (d) 227

3. ¿Cuál de los siguientes símbolos representa un miembro de la familia de los metales alcalinos? (*Puntaje sugerido = 2 puntos*)

- (a) Cl (b) Si (c) O (d) Cs

4. La vitamina B12 tiene una fórmula molecular que es $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$ y un peso molecular de 1355,42. ¿Cuál de los siguientes elementos está presente en la vitamina B12? (*Puntaje sugerido = 1 punto*)

- (a) potasio (b) calcio (c) níquel (d) fósforo (e) cobre

5. Se tienen 2 g de cada una de las siguientes sustancias (entre paréntesis figura la densidad en g / mL): hierro (7,87); azufre (1,96); metanol (0,79) y óxido de calcio (3,35). ¿Cuál de estas muestras tendrá mayor volumen? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) hierro (b) azufre (c) metanol (d) óxido de calcio

6. Escribe la nomenclatura de los siguientes compuestos, en los recuadros correspondientes: (*Puntaje sugerido = 6 puntos; 2 puntos por cada nomenclatura correcta. Aclaración: se sugiere se den por válidas las respuestas si se usan las nomenclaturas IUPAC, numerales de Stock o tradicional*)

Compuesto	Nomenclatura
CaO	<i>Óxido de calcio</i>
H ₂ S	<i>Sulfuro de hidrógeno</i>
Cu(OH) ₂	<i>Hidróxido cúprico</i>

7. Marca con una X la respuesta correcta. La nomenclatura del compuesto $\text{Sn}(\text{SO}_3)_2$ es: (**Puntaje sugerido = 3 puntos**)

- (a) Sulfito estánnico (b) Sulfito de estaño (IV)
(c) Bis[trioxosulfato (IV)] de estaño (d) Todas son correctas

8. ¿Cuál de las siguientes opciones contiene el mayor número de átomos? (**Puntaje sugerido = 3 puntos**)

- (a) 8 g de Na (b) 5×10^{11} moléculas de CO_2
(c) 50 g de Fe (d) 0,3 moles de N_2

9. Determina la masa atómica media del bromo sabiendo que en la naturaleza existen dos isótopos estables de masas atómicas 79 y 81 que aparecen en porcentajes del 50,7 % y del 49,3 % respectivamente. (**Puntaje sugerido = 4 puntos**)

$$\text{Masa atómica media del Br} = 79 \cdot 50,7 / 100 + 81 \cdot 49,3 / 100 = 40,053 + 39,933 = 79,986$$

Masa atómica media del bromo= 79,99

10. El rubidio presente en la naturaleza tiene solo dos isótopos. Uno de ellos consta de un átomo con una masa de 84,912; el otro tiene una masa de 86,901. ¿Cuál es el porcentaje de abundancia en la naturaleza del isótopo más pesado? (A_r Rb = 85,468) (**Puntaje sugerido = 3 puntos**)

- (a) 15 % (b) 28 % (c) 50 % (d) 72 %

11. ¿En cuál de las siguientes parejas ambos iones tienen el mismo número de electrones que el Ar? (puede haber más de una respuesta correcta) (**Puntaje sugerido = 4 puntos; 2 puntos por cada respuesta correcta**)

- (a) F^- , O^{2-} (b) Cl^- , Al^{3+} (c) Cl^- , P^{3-} (d) K^+ , S^{2-}

12. ¿Cuál es la masa en gramos de 1 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$? (**Puntaje sugerido = 3 puntos**)

- (a) 114,0 (b) 118,1 (c) 132,1 (d) 196,1

13. En el compuesto $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ¿cuántos átomos de oxígeno hay por cada 12 átomos de nitrógeno? (**Puntaje sugerido = 2 puntos**)

- (a) 3 (b) 6 (c) 12 (d) 24 (e) 48

14. ¿Cuántos moles de átomos de oxígeno hay en 24 g de cromato de potasio, K_2CrO_4 ($M_r = 194,2 \text{ g/mol}$)? (**Puntaje sugerido = 5 puntos**)

Primero calculamos los moles de K_2CrO_4 presentes en 24 g:
Moles de $K_2CrO_4 = 24 \text{ g} / 194,2 \text{ g mol}^{-1} = 0,1236$ moles.

Luego, por cada mol de K_2CrO_4 hay 4 moles de O, por lo tanto:
Moles de O = $(0,1236 \text{ moles de } K_2CrO_4 \times 4 \text{ moles de O}) / 1 \text{ mol de } K_2CrO_4$.

Moles de átomos de oxígeno= 0,4944

15. ¿Cuál es el porcentaje en peso (%) de H en el etanol (C_2H_6O)? (*Puntaje sugerido = 3 puntos*)

- (a) 13 % (b) 52 % (c) 35 % (d) 2 %

16. Se analizan dos muestras que contienen sólo vanadio y oxígeno. La muestra N° 1 consiste de 0,6281 g de O por cada gramo de V y la muestra N° 2 consta de 0,7851 g de O por cada gramo de V. ¿Cuál es la fórmula de cada muestra? (*Puntaje sugerido = 10 puntos; 5 puntos por cada fórmula*)

Muestra #1:

0,6281 g de O por cada 1 g de V corresponde a (con los datos de A_r): 0,03926 moles de O por cada 0,0196 moles de V. Entonces: moles de O / moles de V = 2

Muestra #2:

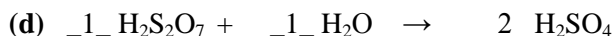
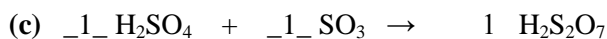
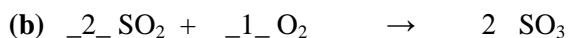
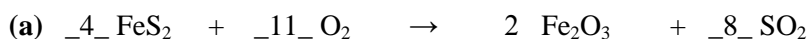
0,7851 g de O por cada 1 g de V corresponde a (con los datos de A_r): 0,049 moles de O por cada 0,0196 moles de V. Entonces: moles de O / moles de V = 2,5.

Con estos resultados se determina la fórmula de cada muestra.

Fórmula de la muestra N° 1 = VO₂

Fórmula de la muestra N° 2 = V₂O₅

17. El ácido sulfúrico, H_2SO_4 concentrado, se puede obtener industrialmente a partir de pirita (FeS_2). Las reacciones que permiten obtener dicho ácido se presentan a continuación. Balancea las ecuaciones. (*Puntaje sugerido = 13 puntos; 1 punto por cada coeficiente estequiométrico correcto*)



18. El mineral *calaverita*, AuTe_2 , es un compuesto de oro que contiene 43,56 % de Au. ¿Cuántos kilogramos del mineral tendrían que ser procesados para producir 1 kilogramo de oro puro? (**Puntaje sugerido = 7 puntos**)

A partir del dato de porcentaje (en peso) de Au en el mineral se sabe que hay 43,56 g de Au por cada 100 g de mineral.

Luego, para conocer los kilogramos de mineral necesarios para obtener 1 kg de oro puro hay que plantear y resolver la siguiente ecuación:

$$\text{kg de mineral} = (100 \text{ g de mineral} \times 1 \text{ kg de oro}) / 43,56 \text{ g de oro}$$

$$\text{Kilogramos de mineral} = \underline{\quad 2,3 \quad} \text{ kg}$$

19. 0,3 moles de un gas ocupan un volumen de 5 litros cuando la presión es de 2 atm. Calcula cuántos moles del mismo gas ocuparán 13 litros a 2,3 atm de presión y a la misma temperatura. (**Puntaje sugerido = 6 puntos**)

Considerando que se trata de un gas ideal: $P V = n R T$

Luego, como la temperatura se mantiene constante: $(P_i V_i) / n_i = (P_f V_f) / n_f$

$$\text{Entonces: } n_f = (P_f V_f n_i) / P_i V_i$$

Reemplazando con los datos del enunciado es posible obtener n_f .

$$\text{Moles de gas} = \underline{\quad 0,897 \quad}$$

20. Un compuesto volátil contiene un 54,50 % de C, un 9,10 % de H y el resto de O. Sabiendo que 0,345 g de este compuesto en estado gaseoso ocupan un volumen de 120 mL a 100°C y 1 atm, determina sus fórmulas mínima y molecular. (**Puntaje sugerido = 14 puntos; 7 puntos por cada fórmula**)

Primero calculamos los moles del compuesto, a partir de la ecuación de los gases ideales:
 $n = (P V) / (R T) = (1 \text{ atm} \times 0,120 \text{ L}) / (0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 373,15 \text{ K}) = 3,92 \times 10^{-3} \text{ moles.}$

Sabiendo que ese número de moles corresponde a 0,345 g, entonces podemos obtener su M_r :
 $M_r = m / n = 0,345 \text{ g} / 3,92 \times 10^{-3} \text{ moles} = 88 \text{ g / mol.}$

A partir de los % de cada átomo en el compuesto:

C: $0,5450 / 12 = 0,0454$; H: $0,0910 / 1 = 0,0910$; O: $0,364 / 16 = 0,02275$.

Entonces:

O / O = 1; C / O = 2; H / O = 4. De acá, su fórmula mínima es: C_2H_4O .

Dado que la masa molar que corresponde a C_2H_4O es 44 g/mol y al principio se obtuvo que el M_r del compuesto volátil es 88 g/mol, entonces su fórmula molecular será: $C_4H_8O_2$.

Fórmula mínima = _____ C_2H_4O _____

Fórmula molecular = _____ $C_4H_8O_2$ _____

26^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SETIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 1

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1. Un grupo de estudiantes realizó el siguiente experimento para medir la concentración de una solución de ácido silícico, H_4SiO_4 : **24 puntos totales**

Tomaron 50,00 mL de la solución y los colocaron en una cápsula de porcelana. Calentaron la cápsula hasta la evaporación del agua y luego calcinaron a 400 °C. El producto final es SiO_2 .

- (a) Escribe la ecuación que representa a la reacción química que ocurre durante la calcinación de la muestra.



Puntaje parcial: **4 puntos** (descontar 2 puntos si no se aclaran los estados de agregación)

- (b) Calcula la concentración de la solución de H_4SiO_4 , expresada como moles. L^{-1} , sabiendo que se obtuvieron 0,0963 g de SiO_2 .

$$[Si(OH)_4] = \frac{0,0963 \text{ g } SiO_2}{50 \text{ mL} \cdot 60,09 \text{ g } SiO_2 \text{ mol } SiO_2^{-1}} \frac{1 \text{ mol } Si(OH)_4}{1 \text{ mol } SiO_2} \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$[Si(OH)_4] = 0,032 \text{ M}$$

Puntaje parcial: **9 puntos**

- (c) Empleando otro procedimiento es posible obtener silicio elemental a partir de la solución de ácido silícico. Calcula la masa de silicio elemental que se obtiene a partir de 500 mL de la solución inicial de H_4SiO_4 si el procedimiento tiene un rendimiento del 70%.

Nota: si no pudiste calcular la concentración de la solución de H_4SiO_4 , supón que la misma es 0,05M.

$$m_{Si} = 500 \text{ mL} \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \frac{0,032 \text{ mol } Si(OH)_4}{1 \text{ L}} \frac{28,086 \text{ g } Si}{1 \text{ mol } Si} \frac{70 \%}{100 \%}$$

$$m_{Si} = 0,315 \text{ g}$$

Puntaje parcial: **11 puntos** (si se considera $Si(OH)_4$ 0,05 M se obtienen 0,492 g de silicio).

EJERCICIO 2. Se desea analizar el contenido de litio de una muestra de roca rica en el mineral Petalita, un aluminosilicato de litio de fórmula $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$. **34 puntos totales**

Para ello, se pesan 0,350 g del mineral y se disuelven en solución de NaOH 2,00 M. A partir de un tratamiento apropiado de esta muestra que incluye el agregado gradual de solución de ortofosfato de sodio, Na_3PO_4 , se logra precipitar todo el litio presente en la muestra, en la forma de Li_3PO_4 .

(a) Balancea la ecuación química que representa la disolución de la Petalita en solución de NaOH. Para ello, completa los coeficientes estequiométricos sobre las líneas punteadas.

Nota: si el coeficiente es 1, no dejes el espacio en blanco, completa "1". **Puntaje parcial: 5 puntos**



(b) La reacción ocurre en un recipiente pequeño. Calcula el mínimo volumen de solución de NaOH necesario para completar la disolución, suponiendo que el mineral es Petalita 100%. **Puntaje parcial: 8 puntos**

$$V_{\text{NaOH}} = 0,350 \text{ g}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2} \frac{1 \text{ mol}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}}{306,3 \text{ g}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}} \frac{4 \text{ mol}_{\text{NaOH}}}{1 \text{ mol}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}} \frac{1000 \text{ mL}}{2 \text{ mol}_{\text{NaOH}}}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 2,3 \text{ mL}$$

(c) Escribe la ecuación química que representa la precipitación del ortofosfato de litio a partir de catión Li^+ soluble, por agregado de una solución de ortofosfato de sodio.



Puntaje parcial: 5 puntos. Si no se aclaran estados de agregación descontar 4 puntos.

(d) Una vez filtrado y secado, se pesa el precipitado de Li_3PO_4 y se registra una masa de 0,0377 g. Calcula el contenido de Petalita en la muestra de roca suponiendo que no contiene ningún otro compuesto con litio.

Puntaje parcial: 8 puntos

$$\text{Cont.}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2} = \frac{0,0377 \text{ g}_{\text{Li}_3(\text{PO}_4)} \frac{3 \text{ mol}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}}{115,8 \text{ g}_{\text{Li}_3(\text{PO}_4)} \cdot \text{mol}_{\text{Li}_3(\text{PO}_4)}^{-1}} \frac{306,3 \text{ g}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_3(\text{PO}_4)}} \frac{100 \%}{\text{mol}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2} 0,350 \text{ g}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2}}$$

$$\text{Cont.}_{\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2} = 85,5 \%$$

- (e) A partir de un procedimiento adecuado es posible extraer el litio presente en la roca en la forma de litio elemental (metal). ¿Qué masa de litio metálico podría obtenerse a partir de 1,000 g de la muestra de roca?

Nota: si no pudiste calcular lo pedido en el ítem d, supón que el mineral contiene un 90 % de Petalita.

$$m_{\text{Li}} = \frac{6,941 \text{ g Li}}{306,3 \text{ g LiAl(Si2O5)2}} \cdot 1,00 \text{ g LiAl(Si2O5)2} \cdot \frac{85,5\%}{100\%}$$

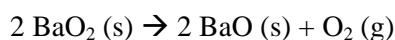
$$m_{\text{Li}} = 0,0194 \text{ g}$$

Puntaje parcial: 8 puntos(si se considera una pureza del 90%, se obtienen 0,0204 g de litio).

EJERCICIO 3. Algunos metales, tales como bario, pueden combinarse con oxígeno formando peróxidos. Cuando se calientan, estos peróxidos pueden descomponerse formando el óxido metálico y liberando oxígeno.

22 puntos totales

La siguiente ecuación química resume este proceso para el peróxido de bario:



- (a) Calcula el volumen de oxígeno que se formará, medido a 1,008 bar y 23,5 °C, si se parte de una muestra de 0,552 g de BaO₂. **Puntaje parcial: 16 puntos**

$$V_{\text{O}_2} = \frac{0,552 \text{ g BaO}_2}{169,3 \text{ g BaO}_2 \cdot \text{mol BaO}_2^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{2 \text{ mol BaO}_2} \cdot \frac{0,082 \text{ L atm}}{\text{K mol}} \cdot \frac{(273 + 23,5) \text{ K}}{1,008 \text{ bar}} \cdot \frac{1,013 \text{ bar}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$V_{\text{O}_2} = 39,8 \text{ mL}$$

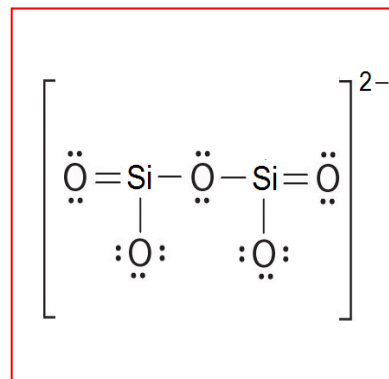
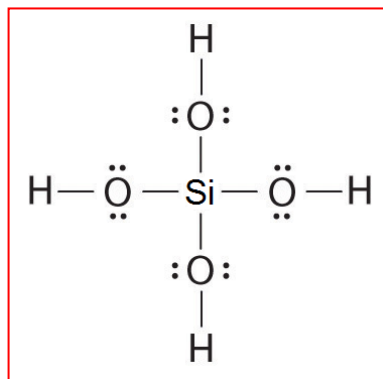
- (b) Calcula la masa de óxido de bario que se obtendrá al final de la reacción. **Puntaje parcial: 6 puntos**

$$m_{\text{BaO}} = 0,552 \text{ g BaO}_2 \cdot \frac{153,3 \text{ g BaO}}{169,3 \text{ g BaO}_2}$$

$$m_{\text{BaO}} = 0,500 \text{ g}$$

EJERCICIO 4. 20 puntos totales

- (a) Escribe una estructura de Lewis aceptable para cada una de estas especies: H_4SiO_4 y $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ teniendo en cuenta que en el H_4SiO_4 el silicio es el átomo central y no existen uniones Si-H y en el $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ los dos átomos de silicio se encuentran unidos por un “puente oxo”: Si-O-Si. **Puntaje parcial: 7 puntos c/u**



Notas:

- 1) El enunciado pide explícitamente “una estructura de Lewis aceptable”, por lo cual los estudiantes podrán presentar cualquiera de las estructuras resonantes para la especie $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ y se considerará el total del puntaje.*
 - 2) Los electrones son indistinguibles. Si los estudiantes utilizan distinta notación para representar electrones en una misma estructura, descontar 2 puntos en cada estructura. Por otra parte se considera incorrecto el concepto de “unión dativa”; descontar 1 punto por cada estructura en la que el estudiante incluya flechas u otro tipo de notación actualmente no aceptada.*
- (b) Predice la geometría (en torno al átomo de silicio) de cada una de las especies del ítem a en base a la Teoría de Repulsión Entre Pares de Electrones de Valencia (TREPEV). **Puntaje parcial: 3 puntos c/u**

Geometría H_4SiO_4 : tetraédrica

Geometría $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$: trigonal plana

DATOS

$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$

26^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SEPTIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 2 y 2-BIS

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1. (28 puntos)

Los aceros son sistemas metálicos que pueden representarse como mezcla de hierro con cantidades variables de carbono y otros elementos. En particular, los aceros suelen contener cantidades mínimas de azufre.

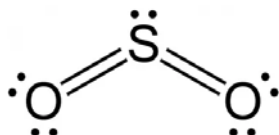
Para determinar el contenido de azufre de una muestra de 1,00 gr de acero, se produjo la combustión del mismo, mediante la cual se libera SO₂.

- (a) Describe, empleando reacciones químicas balanceadas, el proceso de combustión del azufre.



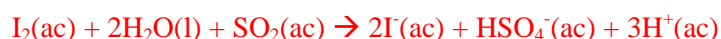
3 puntos balancear correctamente, 2 puntos emplear los estados de oxidación correctos. (5 Puntos totales).

- (b) Describe, empleando estructuras de Lewis, la estructura electrónica del SO₂. (6 puntos totales)



El SO₂ generado por la combustión del acero se absorbe cuantitativamente sobre agua, y posteriormente se cuantifica empleando una solución de I₂. Para la titulación del SO₂(ac) se consumieron 2,10 mL de I₂ 0,025 M.

- (c) Describe, empleando reacciones químicas balanceadas, la reacción entre el I₂ y el SO₂. Ten en cuenta que el proceso transcurre en medio ácido.



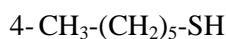
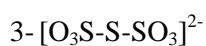
5 puntos por balancear correctamente. 2 puntos por colocar estados de oxidación correctos. Si balancean con SO₄²⁻ o H₂SO₄ en vez de HSO₄⁻ no multar, no se espera que sepan los pK_a's del H₂SO₄ de memoria. De manera análoga, si trabajan con las diferentes variedades ácido-base del SO₂ también está bien. (7 puntos totales).

- (d) Determina el porcentaje de S presente en la muestra de acero.

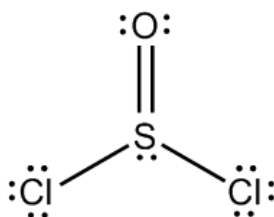
La cantidad de moles de I_2 usados en la titulación fueron $n_{I_2} = C_{I_2} \times V_{I_2} = 5,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (3 puntos). Teniendo en cuenta que la estequiometría es 1 a 1 ($SO_2:I_2$) (2 puntos), entonces la solución poseía $5,25 \times 10^{-5}$ moles de SO_2 , equivalentes a $1,68 \times 10^{-3} \text{ g}$ de S (2 puntos). Finalmente, el porcentaje de S en la muestra es $\%S = \frac{m_S}{m_{acero}} \cdot 100\% = \frac{0,00168 \text{ g S}}{1,00 \text{ gmuestra}} \cdot 100\% = 0,168\%$ (3 puntos). (10 puntos totales)

EJERCICIO 2. (35 puntos)

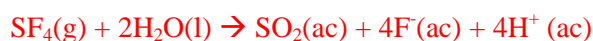
Para las siguientes moléculas:



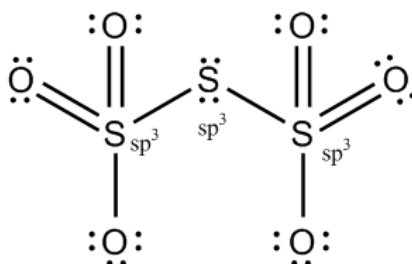
(a) Describe la distribución electrónica de **1** empleando estructuras de Lewis.



(b) La especie **2** reacciona con agua, tornando ácida la solución formada. Describe una reacción química compatible con dicha observación experimental, teniendo en cuenta que el proceso en cuestión *no es redox*.



(c) Describe la estructura electrónica de **3** empleando estructuras de Lewis. En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, indica la hibridización de todos los átomos de azufre presentes en la molécula.



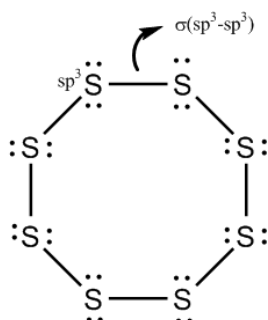
(d) Describe las interacciones intermoleculares que presenta un sistema condensado formado por moléculas de **4**.

Se esperan interacciones dispersivas (London, VdW) entre las cadenas hidrocarbonadas del sistema como interacciones predominantes debido a la longitud de la cadena. También habrá interacciones dipolares debido a la polaridad de los enlaces C-S y S-H. Finalmente, no es necesario que los participantes lo agreguen a la lista, pero pueden haber interacciones de tipo puente hidrógeno, involucrando al hidrógeno del grupo -SH (desde hace unos años se acepta que los enlaces S-H pueden presentar interacciones puente hidrógeno moderadas). En cualquier caso, las interacciones dispersivas son las que prevalecen debido a la longitud de la cadena y son las que no pueden faltar en la respuesta.

EJERCICIO 3. (35 puntos)

La variedad alotrópica más estable del azufre a temperatura ambiente es conocida con el nombre de “azufre ortorrómbico” y está formado por especies moleculares cíclicas de S_8 . Si bien el azufre se disuelve muy poco en agua, su solubilidad es elevada en solventes no polares como ciclohexano.

- (a) Describe la estructura electrónica de las moléculas de S_8 empleando la teoría de enlace de valencia.



Una solución 0,1M de S_8 en ciclohexano tiene un punto de fusión de 4,40°C.

- (b) Determina el valor de K_c (ciclohexano).

En primer lugar es necesario convertir la concentración a molalidad, según $m \cong \frac{M}{\delta} = 0,128 \text{ mol.kg}^{-1}$. Luego, la constante crioscópica se obtiene a partir del descenso

crioscópico $\Delta T = K_c \times m \Rightarrow \frac{\Delta T}{m} = K_c = 20,2 \text{ kg.K.mol}^{-1}$.

Si las soluciones de azufre en ciclohexano se calientan hasta temperaturas cercanas a la ebullición, el azufre disuelto descompone parcialmente según



- (c) Determina la temperatura de fusión de una solución de azufre en ciclohexano de concentración inicial 0,1M que fue calentada al punto tal en que se descompuso un 20% del

S₈. Si no pudiste calcular $K_c(\text{ciclohexano})$ en el ítem (b), supone que $K_c(\text{ciclohexano}) = 15,0 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Si la solución descompone en un 20%, entonces las concentraciones serán $m_{S_8} = 0,103m$, $m_{S_6} = 0,025m$, $m_{S_2} = 0,025m$. La concentración total de especies disueltas será $c_{TOT} = 0,153m$. Con dicha concentración total, el descenso crioscópico será de $3,11^\circ\text{C}$, por lo que la temperatura de fusión de la solución será $3,88^\circ\text{C}$.

(d) Una solución (inicialmente 0,1M) de S₈ parcialmente descompuesto en ciclohexano posee una temperatura de fusión de $3,49^\circ\text{C}$. Determina el grado de descomposición. Si no pudiste calcular $K_c(\text{ciclohexano})$ en el ítem (b), supone que $K_c(\text{ciclohexano}) = 15,0 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Las concentraciones a un grado de descomposición incógnita serán: $C_{S_8} = 0,128 - x$, $C_{S_6} = x$ y $C_{S_2} = x$. $C_T = 0,128 + x$. Si el descenso crioscópico es de $3,51^\circ\text{C}$ ($7^\circ\text{C} - 3,49^\circ\text{C}$), entonces puede obtenerse la concentración incógnita mediante

$$\Delta T = K_c \times m \Rightarrow x = \frac{3,51\text{K}}{20,2\text{kg}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}} - 0,128 = 0,045\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}. \text{ El porcentaje de descomposición}$$

resulta $\%desc = \frac{x}{c_0} \cdot 100\% = \frac{0,045\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{0,128\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot 100 = 35,75\%$.

Datos: $T_f^*(\text{ciclohexano}) = 7,00^\circ\text{C}$; δ

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SEPTIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 3 - 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.

EJERCICIO 1. (Puntaje total: 27 Puntos)

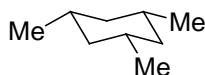
(a) Las interacciones 1,3-diaxiales que se observan para cada conformero se indica en cada recuadro. (Puntaje sugerido: 4 puntos).

Interacciones 1,3-diaxiales de A	Interacciones 1,3-diaxiales de B	Interacciones 1,3-diaxiales de C
Cl - H Me - H	Cl - H Me - H Me - Cl	Me - H Cl - H

El orden creciente de las interacciones 1,3-diaxial es la siguiente.



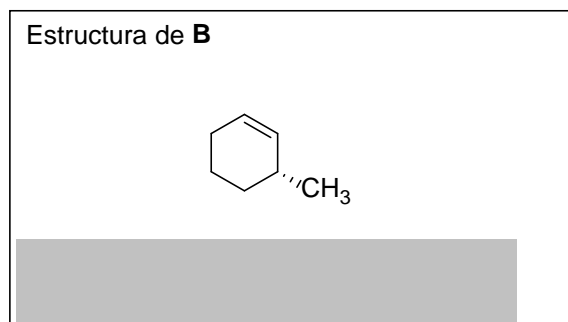
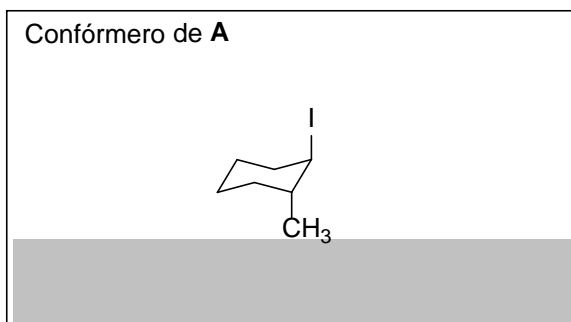
(b) El conformero más estable es la siguiente molécula. (Puntaje parcial sugerido: 4 puntos).



(c) (Puntaje Parcial del Ítem: 9 Puntos)

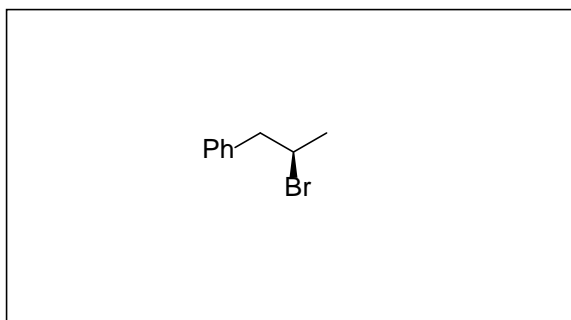
La relación de estereoisomería es la siguiente: el compuesto **A** es idéntico al compuesto **C**; el compuesto **B** es diastereómero de **A** y **C**. El compuesto **D** es un isómero estructural de **A**, **B** y **C**. (Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta).

(d) (Puntaje Parcial del Ítem: 10 Puntos) Las estructuras del conformero de **A** del compuesto **B** son las indicadas en los recuadros. (Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos por cada respuesta correcta).



EJERCICIO 2. (Puntaje total: 30 Puntos)

(a) (Puntaje Parcial del Item: 6 Puntos) La estructura del compuesto (*R*)-2-bromopropilbenceno es la siguiente.



(b) (Puntaje Parcial del Item: 3 Puntos) La respuesta correcta es la indicada.

S_N1

S_N2

E_2

E_1

(c) (Puntaje Parcial del Item: 6 Puntos) Las respuestas correctas son las indicadas. (Puntaje Parcial sugerido: 3 Puntos por cada respuesta correcta).

(i) Por que es el producto menos estable.

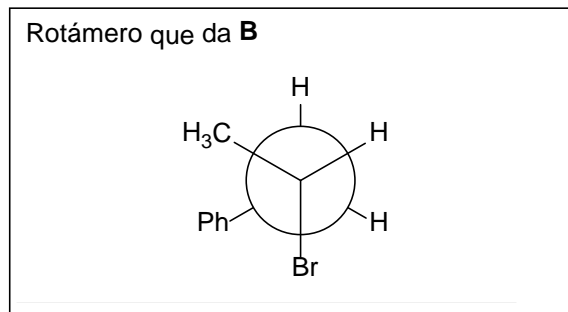
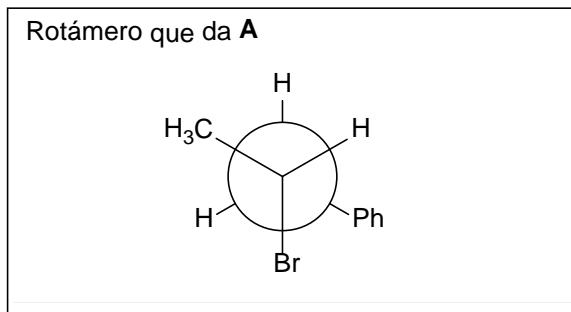
(ii) Por que es el producto más estable.

(iii) Por que es el producto más sustituido.

(iv) Por que es el único producto que se forma.

(v) Por que presenta un $[\alpha]_D$ igual a 0° .

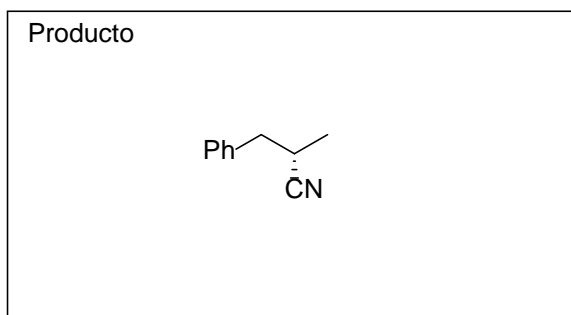
(d) **(Puntaje Parcial del Item: 10 Puntos)** Los rotámeros en proyección de Newman se indican en los correspondientes recuadros. *(Puntaje Parcial sugerido: 5 Puntos por cada respuesta correcta).*



Se deberán considerar correctas cualquier otra proyección de Newman que el estudiante dibuje siempre y cuando el átomo de hidrógeno y el átomo de bromo se encuentren posición anti periplanar.

(e) **(Puntaje Parcial del Item: 5 Puntos)** La estructura del producto es la indicada en el recuadro.

Debe contemplarse la estereoquímica del producto, pues se trata de una reacción de tipo S_N2 . En caso que el estudiante no indique la estereoquímica correctamente, se sugiere restar 2 Puntos.



EJERCICIO 3. (Puntaje total: 43 Puntos).

(a) **Puntaje parcial del ítem: 12 puntos** (2 puntos por el cálculo correcto de la concentración de ácido iodoacético en molar, 5 puntos por la concentración de H^+ , 2 puntos por la concentración de OH^- , 1 punto por la concentración de $ICH_2CO_2^-$ y 2 puntos por la concentración de ICH_2CO_2H).

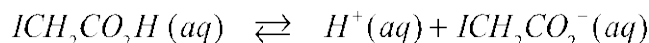
Primero es necesario conocer la concentración del ácido iodoacético en molar. Con los datos suministrados, dicha concentración se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[ICH_2CO_2H] = \% p / p \times \frac{1}{M_{rICH_2CO_2H}} \times d_{sn} \times \frac{1000 mL}{L}$$

$$[ICH_2CO_2H] = \frac{15 g ICH_2CO_2H}{100 g sn} \times \frac{1}{185,95 g / mol} \times 1,03 \frac{g sn}{mL sn} \times \frac{1000 mL}{L}$$

Se obtiene que $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M}$.

Luego, dado que la única reacción ácido base importante es la siguiente:



Entonces, en el equilibrio: $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$ y $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M} - [H^+]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de acidez del ICH_2CO_2H :

$$K_a = \frac{[H^+][ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]} = \frac{[H^+]^2}{[ICH_2CO_2H]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{0,83M - [H^+]} = 6,68 \times 10^{-4}$$

Se obtiene una cuadrática en $[H^+]$. Resolviendo dicha cuadrática es posible conocer $[H^+]$ y, a partir de ahí, obtener las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Entonces, de la cuadrática: $[H^+] = 0,023 \text{ M}$.

Como $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$, por lo tanto: $[ICH_2CO_2^-] = 0,023 \text{ M}$.

Luego, $[OH^-] = K_w / [H^+] = 1 \times 10^{-14} / 0,023$. Por lo tanto, $[OH^-] = 4,35 \times 10^{-13} \text{ M}$.

Por último, como $[ICH_2CO_2H] = 0,83 \text{ M} - [H^+]$, por lo tanto: $[ICH_2CO_2H] = 0,807 \text{ M}$.

(b) Puntaje parcial del ítem: 8 puntos

Si el grado de disociación del ácido iodoacético es 5,5 %, entonces se cumple lo siguiente:

$$(1) \quad 0,055 = \frac{[ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]_{analítica}} = \frac{[ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]}$$
$$(2) \quad 0,945 = \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2H]_{analítica}} = \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]}$$

Haciendo (2) / (1) es posible obtener expresiones para las diferentes concentraciones involucradas:

$$\frac{0,945}{0,055} = \frac{[ICH_2CO_2H]}{[ICH_2CO_2^-]} = 17,2$$

De esta manera, $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [ICH_2CO_2^-]$. Además, como $[ICH_2CO_2^-] = [H^+]$, se tiene que $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [H^+]$. Reemplazando en la expresión de la constante de acidez es posible despejar la concentración de H^+ :

$$K_a = \frac{[H^+][ICH_2CO_2^-]}{[ICH_2CO_2H]} = \frac{[H^+]^2}{17,2[H^+]} = \frac{[H^+]}{17,2} = 6,68 \times 10^{-4}$$

Se obtiene entonces que $[H^+] = [ICH_2CO_2^-] = 0,0115$ M. Luego, $[ICH_2CO_2H] = 17,2 [ICH_2CO_2^-] = 0,197$ M. Entonces, como $[ICH_2CO_2H]_{analitica} = [ICH_2CO_2H] + [ICH_2CO_2^-]$ se obtiene que:

$$[ICH_2CO_2H]_{analitica} = 0,209 \text{ M.}$$

(c) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (se sugiere otorgar solamente 1 punto si indica correctamente la identidad de la molécula en solución pero no realiza ningún cálculo que justifique su elección).

A partir de los datos suministrados se sabe que la molécula se comporta como ácido en solución acuosa. De esta manera, se descarta que la misma sea NH_3 (que es una base con $pK_b = 4,75$). Siguiendo, tampoco puede tratarse de HCl, ya que el mismo es un ácido fuerte y una solución $7,5 \times 10^{-3}$ M de HCl daría un $pH = 2,12$.

Hasta aquí, podría tratarse de ácido acético, ácido cloroacético o HCN. Dado que el HCN es un ácido muy débil ($pK_a = 9,21$) el pH de una solución de HCN $7,5 \times 10^{-3}$ M puede calcularse directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aHCN} [HCN]_{analitica}}$$

Se obtiene en este caso que $pH = 5,67$, por lo que el HCN también queda descartado.

Para las últimas dos opciones (ácidos acético y cloroacético) es posible calcular el pH para soluciones $7,5 \times 10^{-3}$ M y comparar con el pH dado en el enunciado. Aquella solución que de un $pH = 3,45$ dará la identidad de la molécula presente en la solución. Para calcular los pH 's correspondientes se plantean las expresiones de las constantes de acidez y se resuelven las respectivas cuadráticas:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]_{total} - [H^+]} = \frac{[H^+]^2}{7,5 \times 10^{-3} - [H^+]}$$

Para una solución de ácido acético $7,5 \times 10^{-3}$ M se obtiene que $[H^+] = 3,54 \times 10^{-4}$ M y $pH = 3,45$ mientras que para una solución de ácido cloroacético de idéntica concentración se obtiene que $[H^+] = 2,59 \times 10^{-3}$ M y $pH = 2,59$.

De esta manera, la **identidad de la molécula en solución es ácido acético.**

(d) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta. Se sugiere restar 1 punto por cada opción incorrecta marcada como correcta).

i- El ácido iodoacético no se disocia apreciablemente en dicha solución.

X

ii- El pH de la solución está dado principalmente por la disociación del ácido iodoacético.

iii- El grado de disociación del ácido iodoacético en dicha solución es mayor que el que se observa en una solución 0,1 M de dicho ácido.

iv- La concentración de ácido iodoacético en equilibrio es prácticamente 0,1 M.

X

v- La concentración de Cl⁻ en el equilibrio es 0,1 M.

X

(e) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i- El pH de la solución está dado principalmente por el exceso de NaOH.

F

ii- El pH de la solución está dado principalmente por la hidrólisis del iodoacetato.

V

iii- La concentración de ácido iodoacético en el equilibrio es despreciable frente a la concentración de iodoacetato en el equilibrio.

V

iv- La concentración de iones Na⁺ en el equilibrio es 0,067 M.

V

v- La concentración de iodoacetato en el equilibrio es prácticamente 0,067 M.

V

(f) Puntaje parcial sugerido 5 puntos

Las concentraciones analíticas, corregidas por la dilución, serán las siguientes:

$$[ICH_2CO_2H]_{analitica} = \frac{0,25M \cdot 25,0mL}{75,0mL} = 0,0833M$$

$$[NaOH]_{analitica} = \frac{0,125M \cdot 50,0mL}{75,0mL} = 0,0833M$$

De esta manera, se obtiene una solución de iodoacetato de sodio de concentración 0,0833 M. Para conocer [ICH₂CO₂H] en el equilibrio, basta con conocer la concentración de OH⁻ en el equilibrio, ya que la hidrólisis del iodoacetato es la responsable del pH observado en la solución resultante. Como se trata de una base muy débil ($K_b = 1,5 \times 10^{-11}$), entonces [OH⁻] se puede obtener directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[OH^-] = [ICH_2CO_2H]_{equilibrio} = \sqrt{K_{bICH_2CO_2^-} [ICH_2CO_2Na]_{analitica}} = \sqrt{1,5 \times 10^{-11} \cdot 0,0833}$$

Resolviendo se obtiene que [ICH₂CO₂H] = 1,12 x 10⁻⁶ M.