



27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
CERTAMEN ZONAL – NIVEL INICIAL - RESPUESTAS

(Utiliza solamente la tabla periódica suministrada por los docentes para resolver el examen)

Datos útiles:

Número de avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

$R = 0,082 \text{ atm L / K mol}$

$P V = n R T$

$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,0131 \text{ bar} = 1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$

1. En la siguiente reacción química:



¿Qué volumen de hidrógeno, a 25° C y 1 atm de presión, se recogerá si reaccionan 30 g de sodio con cantidad suficiente de agua? **(3 puntos)**

(a) 15945 mL

(b) $1,59 \text{ L}$

(c) $31,9 \text{ L}$

(d) $3,19 \times 10^4 \text{ mL}$

2. Un tanque contiene gas a 20°C y 10 atm de presión. El tanque está preparado para soportar 13 atm de presión como máximo. Si debido a un incendio, la temperatura asciende a 100°C ¿soportaría el tanque la presión ejercida por el gas? Muestra tus cálculos en el siguiente recuadro y responde por Sí o por No a continuación de los mismos. **(7 puntos totales: 5 puntos por mostrar el cálculo y 2 puntos por colocar un SI en la respuesta. Se sugiere asignar 0 puntos si solo pone un SI en la respuesta, sin mostrar el cálculo).**

Dado que el volumen es fijo (por lo tanto se mantiene constante), al igual que el número de moles gaseosos, podremos aplicar la Ley de Gay-Lussac para así obtener la presión que ejercerá el gas a la temperatura final ($100^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}$) y compararla con la presión máxima que soporta el tanque:

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad \Rightarrow \quad P_f = \frac{P_i \cdot T_f}{T_i} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 373,15 \text{ K}}{293,15 \text{ K}}$$

Resolviendo se obtiene que $P_f = 12,73 \text{ atm}$.

Como la presión que ejercerá el gas es menor que 13 atm , entonces se puede concluir que el tanque soportará la presión ejercida a 100° C .

¿Soportará el tanque la presión ejercida por el gas? = _____ SI _____



(b) ¿Cuál es la concentración de la solución que se desea preparar (2 M) expresada en % m/V? (7 puntos)

Se desea conocer el % m/V de la solución de HCl, es decir, los g de HCl en 100 mL de solución. Como se conoce que la solución es 2 M en HCl, es decir, que contiene 2 moles de HCl en 1 L de solución, el % m/V se puede obtener aplicando la siguiente ecuación (Nota: también se puede resolver mediante reglas de tres simple).

$$\% \frac{m}{V} = \frac{g \text{ de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \frac{\text{moles de HCl}}{1000 \text{ mL de solución}} \cdot M_{r \text{ HCl}} \cdot 100 \text{ mL de solución}$$

$$\% \frac{m}{V} = \frac{2 \text{ moles de HCl}}{1000 \text{ mL de solución}} \cdot \frac{36,5 \text{ g de HCl}}{\text{mol de HCl}} \cdot 100 \text{ mL de solución}$$

Resolviendo, se obtiene que % m/V es 7,3 g de HCl / 100 mL de solución.

$$\text{HCl} = \underline{\quad 7,3 \quad} \% \text{ m/V}$$

8. Una solución acuosa de hidróxido de sodio, NaOH, al 20 % m/m tiene una densidad de 1,25 g/cm³.

(a) ¿Qué volumen de la solución debemos tomar si necesitamos 40 g de NaOH? (4 puntos)

(i) 125 mL

(ii) 80 mL

(iii) 320 mL

(iv) 160 mL

(b) Calcular la masa (en g) de hidróxido de sodio que hay disuelta en 0,2 L de solución. (7 puntos)

Primero podemos calcular el % m/V de la solución:

$$\% \frac{m}{V} = \frac{g \text{ de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \% \frac{m}{m} \cdot d_{\text{solución}}$$

$$\% \frac{m}{V} = \frac{g \text{ de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \frac{20 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de solución}} \cdot \frac{1,25 \text{ g de solución}}{\text{mL de solución}} = \frac{25 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solución}}$$

Luego, sabiendo los g de HCl que hay en 100 mL de solución, se pueden conocer fácilmente los g de HCl en 0,2 L de solución (es decir, en 200 mL):

$$\frac{25 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \frac{"x" \text{ g de HCl}}{200 \text{ mL de solución}}$$

Despejando, se obtiene que la masa (en gramos) de HCl en 200 mL de solución es 50 g.

$$\text{masa de NaOH} = \underline{\quad 50 \quad} \text{ g}$$



9. Se tienen 25 cm³ de HNO₃ de concentración 16 M. Se diluyen hasta un volumen final de 0,4 litros, ¿cuál será la molaridad de la nueva solución? (3 puntos)

- (a) 1 M (b) 3 M (c) 0,5 M (d) 2 M

10. La etiqueta de una botella con agua mineral indica que contiene 1,4 mg/L de CaF₂. Si esta sal es la única fuente de flúor. ¿Cuál es la concentración de flúor en partes por millón (ppm)? (4 puntos)

- (a) 2,8 (b) 1,4 (c) 0,68 (d) 0,72

11. Determina la fracción molar de HCl en una solución 0,73 % m/V en dicho ácido, cuya densidad es 1,10 g/cm³. (10 puntos)

Para conocer la fracción molar de HCl, x_{HCl} , es necesario determinar los números de moles de HCl y de H₂O en esta solución, ya que:

$$x_{HCl} = \frac{\text{moles de HCl}}{\text{moles de HCl} + \text{moles de H}_2\text{O}}$$

La solución es 0,73 % m/V, es decir, tiene 0,73 g de HCl en 100 mL de solución. Es conveniente pasar dicha concentración a unidades %m/m para luego determinar los números de moles de cada una de las especies.

$$\% \frac{m}{m} = \% \frac{m}{V} \times \frac{1}{d_{\text{solución}}} = \frac{0,73 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} \times \frac{\text{mL de solución}}{1,10 \text{ g de solución}} = \frac{0,664 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de solución}}$$

Luego, los 100 g de solución están compuestos por los g de HCl (0,664 g) y los g de H₂O, por lo tanto:
100 g de solución = g de HCl + g de H₂O = 0,664 g de HCl + g de H₂O, entonces g de H₂O = 99,336 g.

Luego, para conocer los moles de cada especie, basta con conocer los M_r respectivos:

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{rHCl}} = \frac{0,664 \text{ g}}{36,45 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,0182 \text{ mol} \quad n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{rH_2O}} = \frac{99,336 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 5,519 \text{ mol}$$

Entonces:

$$x_{HCl} = \frac{\text{moles de HCl}}{\text{moles de HCl} + \text{moles de H}_2\text{O}} = \frac{0,0182 \text{ moles}}{0,0182 \text{ moles} + 5,519 \text{ moles}} = 3,29 \times 10^{-3}$$

Fracción molar de HCl= 3,29 x 10⁻³

12. Dada la siguiente reacción equilibrada:



(a) ¿Cuántos moles de MnO₂ reaccionarán con 5,0 moles de HCl? (2 puntos)

- (i) 5,0 (ii) 4,0 (iii) 2,50 (iv) 1,25



(b) Determina el volumen (en litros) de Cl_2 obtenido en CNPT (1 atm, 0 °C) cuando reaccionan los 5 moles de HCl. (5 puntos)

Cuando reaccionan 5 moles de HCl se formarán 1,25 moles de Cl_2 , por la estequiometría de la reacción. Luego, el volumen de Cl_2 generado se obtiene directamente aplicando la ecuación de los gases ideales:

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow V = \frac{n \times R \times T}{P} = \frac{1,25 \text{ mol} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 273,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 28 \text{ L}$$

Volumen de $\text{Cl}_2 = \underline{\quad 28 \quad} \text{ L}$

(c) ¿Cuántos moles de MnO_2 , se necesitan para obtener 315 gramos de MnCl_2 ? (3 puntos)

(i) 1,50

(ii) 2,50

(e) 3,00

(iv) 2,00

13. Dada la siguiente reacción (sin balancear):



(a) Balancea la reacción. (2 puntos)



(b) ¿A qué tipo de reacción corresponde? (2 puntos)

(i) desplazamiento

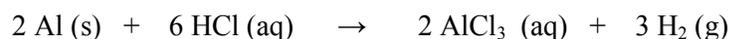
(ii) neutralización

(iii) descomposición

(iv) síntesis

14. Se introduce en un matraz 25 gramos de aluminio (95 % m/m de pureza) y se añaden 100 mL de ácido clorhídrico comercial de densidad 1,170 g/mL y de concentración 35 % m/m.

La reacción que tiene lugar es la siguiente:





(a) Calcula la masa de aluminio que reacciona. (10 puntos)

Primero calculamos los moles de HCl que se ponen a reaccionar (y que están en los 100 mL de la solución de HCl de concentración 35 % m/m y densidad 1,170 g/ml). Para ello, resulta primero conveniente, expresar a la concentración en % m/V:

$$\% m/V = \frac{g \text{ de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \% m/m \times d_{\text{solución}}$$

$$\% m/V = \frac{g \text{ de HCl}}{100 \text{ mL de solución}} = \frac{35 \text{ g de HCl}}{100 \text{ g de solución}} \times \frac{1,17 \text{ g de solución}}{\text{mL de solución}} = \frac{40,95 \text{ g de HCl}}{100 \text{ mL de solución}}$$

Entonces, en 100 mL habrá 40,95 g de HCl (que es la masa de HCl que reacciona). Luego, como M_r de HCl es 36,45 g/mol, entonces reaccionarán $n_{\text{HCl}} = m_{\text{HCl}} / M_{r,\text{HCl}} = 1,123$ moles de HCl. Según la estequiometría de la reacción, cada 6 moles de HCl reaccionan 2 moles de Al, por lo tanto, con 1,123 moles de HCl reaccionarán 0,374 moles de Al.

Por último, como el A_r del Al es 26,9815 g/mol, entonces la masa de Al que reaccionará será:

$$m_{\text{Al}} = n_{\text{Al}} \times A_{r,\text{Al}} = 0,374 \text{ mol} \times 26,9815 \text{ g/mol} = 10,09 \text{ g}$$

masa de aluminio que reacciona = 10,09 g

(b) ¿Cuál es el reactivo limitante? (3 puntos)

(i) Al

(ii) HCl

(iii) no hay reactivo limitante

(c) ¿Cuál es el volumen de hidrógeno que se formará medido a 25 °C y 740 mmHg? (4 puntos)

(i) 28,2 L

(ii) 1,56 mL

(iii) 14,1 L

(iv) 15,6 L

(d) ¿Cuál es la masa de tricloruro de aluminio que se obtiene? (4 puntos)

(i) 149,7 g

(ii) 49,9 g

(iii) 99,8 g

(iv) 55,9 g

27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL-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. (30 puntos) El bioetanol es un combustible líquido formado por etanol obtenido a partir de la biomasa. Tiene un gran potencial para ser utilizado como remplazo de los combustibles derivados del petróleo. El E10, por ejemplo, es un combustible que contiene 10% de bioetanol y 90% de gasolina convencional, y que se conoce comúnmente comoalconafta.

- a) Representa mediante ecuaciones químicas balanceadas la reacción de combustión del etanol (C_2H_6O) en presencia de exceso de oxígeno.

$C_2H_6O_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$ (8 puntos, descontar 4 puntos si no se aclaran los estados de agregación)

- b) Calcula la cantidad de calor liberado por la combustión del etanol ($\delta = 0,789 \text{ g/mL}$) de un tanque de 50 L de un automóvil lleno con combustible E10 a 25°C y 1 atm.

$$\Delta H = \Delta H^0_{comb} \cdot n_{EtOH} = \Delta H^0_{comb} \cdot \frac{m_{EtOH}}{Mr_{EtOH}} = \Delta H^0_{comb} \cdot \frac{V_{EtOH} \cdot \delta_{EtOH}}{Mr_{EtOH}} = \Delta H^0_{comb} \cdot \frac{V_{E10} \cdot \delta_{EtOH}}{10 \cdot Mr_{EtOH}}$$

$$\Delta H = \Delta H^0_{comb} \cdot \frac{V_{E10} \cdot \delta_{EtOH}}{10 \cdot Mr_{EtOH}} = 1370,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \frac{50000 \text{ mL} \cdot 0,798 \frac{\text{g}}{\text{mL}}}{10 \cdot 46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 117570 \text{ kJ}$$

(12 puntos)

- c) Calcula el volumen de aire (20,5% v/v de O_2 en CNPT) que será necesario para quemar completamente el contenido de etanol del tanque del automóvil.

$$V_{aire} = \frac{V_{O_2} \cdot 100 \text{ mL}}{20,5 \text{ mL}} = \frac{n_{O_2} \cdot R \cdot T \cdot 100 \text{ mL}}{P \cdot 20,5 \text{ mL}} = \frac{3 \cdot n_{EtOH} \cdot R \cdot T \cdot 100 \text{ mL}}{P \cdot 20,5 \text{ mL}}$$

$$= \frac{3 \cdot 85,76 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{latm}}{\text{Kmol}} \cdot 273,15 \text{ K} \cdot 100 \text{ mL}}{1 \text{ atm} \cdot 20,5 \text{ mL}} = 28110 \text{ L}$$

(10 puntos)

Datos:

$$\Delta H^0_{comb} (C_2H_6O, l) = 1370,9 \text{ kJ/mol}$$

EJERCICIO 2. (35 puntos) Los cultivos bacterianos en medio líquido tienen a simple vista un aspecto de turbidez blanquizca debido a que las bacterias dispersan la luz. Un método sencillo para la cuantificación de unidades formadoras de colonias (UFC) en cultivos bacterianos se basa en la

medición de la dispersión de luz provocada por las denominadas soluciones patrón de McFarland. Estos patrones consisten en suspensiones de $BaSO_4$ de distintas concentraciones que tienen el mismo aspecto que los cultivos bacterianos. Para preparar estos patrones se requieren soluciones acuosas de $BaCl_2$ y H_2SO_4 .

- a) Se cuenta con $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cloruro de bario dihidratado) comercial. Esto significa que, en el sólido, por cada mol de cloruro de bario hay 2 moles de agua en la estructura. Calcula la masa (en g) de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ necesaria para preparar 50 mL de solución $BaCl_2$ 1% m/v.

$$\begin{aligned}
 m_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} &= \frac{m_{BaCl_2} \cdot Mr_{BaCl_2 \cdot 2H_2O}}{Mr_{BaCl_2}} = \frac{V_{sc. BaCl_2} \cdot 1 \text{ g} \cdot Mr_{BaCl_2 \cdot 2H_2O}}{100 \text{ mL} \cdot Mr_{BaCl_2}} = \frac{50 \text{ mL} \cdot 1 \text{ g} \cdot 244,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{100 \text{ mL} \cdot 208,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \\
 &= 0,586 \text{ g}
 \end{aligned}$$

(5 puntos)

- b) Calcula el volumen (en mL) de ácido sulfúrico concentrado (98% m/m, $\delta = 1,84 \text{ g/mL}$) necesario para preparar 250 mL de solución de H_2SO_4 0,18 M.

$$\begin{aligned}
 V_{H_2SO_4 cc} &= V_{H_2SO_4 dil} \cdot \frac{[H_2SO_4 dil](M)}{[H_2SO_4 cc](M)} = 250 \text{ mL} \cdot \frac{[H_2SO_4 dil](M) \cdot Mr_{H_2SO_4} \cdot 100 \text{ g}}{1000 \text{ mL} \cdot 98 \text{ g} \cdot \delta_{H_2SO_4}} \\
 &= 250 \text{ mL} \cdot \frac{0,18 \text{ M} \cdot 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100 \text{ g}}{1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \cdot 98 \text{ g} \cdot 1,84 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 2,45 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

(10 puntos)

Una vez preparadas las dos soluciones patrón, éstas se mezclan para obtener los patrones de $BaSO_4$ de McFarland (ecuación I).



- c) Completa la siguiente tabla indicando la concentración de $BaSO_4$ o bien los volúmenes requeridos de las soluciones, para preparar los patrones indicados de McFarland.

Escala Mc Farland	UFC/mL	Volumen del patrón (mL)	Concentración de $BaSO_4$ (M)	Volumen de $BaCl_2$ 1% m/v (mL)	Volumen de H_2SO_4 0,18M (mL)
1	3×10^8	10,0	$4,80 \times 10^{-4}$	0,1	9,9
5	15×10^8	10,0	$2,39 \times 10^{-3}$	0,5	9,5
10	30×10^8	10,0	$4,80 \times 10^{-3}$	1,0	9,0

Escala McFarland 1

$$n_{BaCl_2} = V_{sc BaCl_2} \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{Mr_{BaCl_2}} = 0,1 \text{ mL} \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{208,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4,80 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} = V_{SC_{H_2SO_4}} \frac{0,18 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 9,9 \text{ mL} \frac{0,18 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 1,782 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por lo tanto, el $BaCl_2$ es el reactivo limitante y el H_2SO_4 es el reactivo en exceso. Entonces,

$$[BaSO_4](M) = \frac{n_{BaCl_2} \cdot 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{10 \text{ mL}} = \frac{4,80 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{10 \text{ mL}} = 4,80 \times 10^{-4} M$$

Escala McFarland 2

$$n_{BaCl_2} = V_{SC_{BaCl_2}} \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{Mr_{BaCl_2}} = 0,5 \text{ mL} \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1}{208,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,39 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{H_2SO_4} = V_{SC_{H_2SO_4}} \frac{0,18 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 9,5 \text{ mL} \frac{0,18 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} = 1,71 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Por lo tanto, el $BaCl_2$ es el reactivo limitante y el H_2SO_4 es el reactivo en exceso. Entonces,

$$[BaSO_4](M) = \frac{n_{BaCl_2} \cdot 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{10 \text{ mL}} = \frac{2,39 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot 1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}}}{10 \text{ mL}} = 2,39 \times 10^{-3} M$$

Escala McFarland 3

La forma más sencilla de resolverlo es observando que el número de UFC/mL en el patrón 10 de la escala McFarland es el doble que el del patrón 5, por lo que el volumen de solución de $BaCl_2$ 1% m/v debe ser el doble, es decir, 1,0 mL. En consecuencia, el volumen de solución de H_2SO_4 0,18M es de 9,0 mL para completar los 10,0 mL del patrón.

De la misma manera, si calcularon las concentraciones de $BaSO_4$ de los patrones anteriores, la concentración del 3er patrón es el doble que el del segundo patrón. Entonces, el volumen de solución de $BaCl_2$ 1% m/v debe ser el doble, es decir, 1,0 mL. En consecuencia, el volumen de solución de H_2SO_4 0,18M es de 9,0 mL para completar los 10,0 mL del patrón.

Si no se dan cuenta de eso, también pueden resolverlo calculando la concentración de solución de $BaCl_2$ necesaria para obtener esa concentración de $BaSO_4$ en el 3er patrón, como se muestra a continuación:

$$\begin{aligned}
 V_{BaCl_2} &= \frac{n_{BaCl_2} \cdot 100 \text{ mL}}{1 \text{ g}} = \frac{n_{BaCl_2} \cdot Mr_{BaCl_2} \cdot 100 \text{ mL}}{1 \text{ g}} = \frac{n_{BaSO_4} \cdot Mr_{BaCl_2} \cdot 100 \text{ mL}}{1 \text{ g}} \\
 &= \frac{[BaSO_4](M) \cdot 10 \text{ mL} \cdot Mr_{BaCl_2} \cdot 100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} \cdot 1 \text{ g}} \\
 &= \frac{4,80 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ mL} \cdot 208,34 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100 \text{ mL}}{1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ g}} = 1,0 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Entonces, el volumen de solución de H_2SO_4 0,18 M es de 9,0 mL

(20 puntos. 5 puntos por cada ítem completado en la tabla)

EJERCICIO 3. (35 puntos) Para la determinación de la composición mineralógica de rocas sedimentarias, es necesario primero realizar la desagregación química de la muestra, la cual consiste en los siguientes pasos:

(1) Eliminación de la materia orgánica con peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

Para esto se utiliza una solución acuosa de peróxido de hidrógeno conocida comúnmente como “agua oxigenada de 30 volúmenes”. Esto significa que cuando un dado volumen de esa solución de H₂O₂ se descompone en O₂ (g) y H₂O (l), el volumen de oxígeno gaseoso producido (medido a 0 °C y 1,00 atm) ocupa un volumen de 30 veces el volumen original de la solución.

a) ¿Cuáles son los estados de oxidación de hidrógeno y del oxígeno en la molécula de H₂O₂?

Los estados de oxidación del hidrógeno y del oxígeno son +1 y -1, respectivamente. (2 puntos)

b) Dibuja una estructura de Lewis para la molécula de H₂O₂ (nota: los átomos de oxígeno están enlazados entre sí).

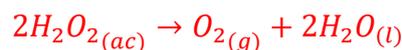


(2 puntos)

c) ¿Cuál es el valor aproximado del ángulo de enlace H-Ô-O en base a la TREPEV?

El ángulo del enlace H-Ô-O es un poco menor a 109,5°. El ángulo medido experimentalmente es de 101,9° (2 puntos)

d) Calcula la concentración de la solución acuosa de H₂O₂ de 30 volúmenes en molaridad.



Que la solución acuosa de agua oxigenada sea de “30 volúmenes” significa que, por ejemplo, 1 L de solución genera 30 L de O₂(g). Se calculan entonces el número de moles de H₂O₂ presentes en la solución acuosa de agua oxigenada de 30 volúmenes.

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 2n_{\text{O}_2} = 2 \frac{P \cdot V_{\text{O}_2}}{R \cdot T} = 2 \frac{1 \text{ atm} \cdot 30 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{latm}}{\text{Kmol}} \cdot 273,15 \text{ K}} = 2,68 \text{ mol}$$

Por lo tanto, [H₂O₂]_(ac) = 2,68 M (4 puntos)

(2) Eliminación de carbonatos con HCl

Para la eliminación de clastos carbonáticos (carbonatos de distintos metales) de rocas sedimentarias se utiliza una solución de HCl 3M. Suponiendo que todos los clastos están formados por carbonato de calcio:

e) Escribe la ecuación química balanceada que represente la reacción completa del HCl con el carbonato de calcio.



- f) Calcula el volumen (en mL) de HCl concentrado ($\delta = 1,19 \text{ g/mL}$, 37,0% m/m) que será necesario para preparar 500 mL de la solución de HCl 3M.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{HCl}_{cc}} &= V_{\text{HCl}_{dil}} \cdot \frac{[\text{HCl}_{dil}]}{[\text{HCl}_{cc}]} = V_{\text{HCl}_{dil}} \cdot \frac{[\text{HCl}_{dil}] \cdot Mr_{\text{HCl}} \cdot 100 \text{ g}}{1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \cdot 37 \text{ g} \cdot \delta_{\text{HCl}}} = 500 \text{ mL} \cdot \frac{3 \text{ M} \cdot 36,5 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 100 \text{ g}}{1000 \frac{\text{mL}}{\text{L}} \cdot 37 \text{ g} \cdot 1,19 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \\
 &= 124,3 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

(5 puntos)

- g) Sabiendo que las rocas sedimentarias contienen entre 15-20% m/m de carbonato de calcio, calcula el volumen de HCl 3M que es necesario agregar a una roca sedimentaria de 137,2 g, para asegurarse la reacción completa de todo el carbonato que podría estar presente.

Como no se sabe la composición exacta de carbonato de calcio en la roca, para asegurarse de que todo reaccione es necesario suponer que la concentración es la máxima posible, es decir, 20%.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{HCl}_{dil}} &= \frac{n_{\text{HCl}}}{[\text{HCl}_{dil}]} = \frac{2n_{\text{CaCO}_3}}{[\text{HCl}_{dil}]} = 2 \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{Mr_{\text{CaCO}_3} \cdot [\text{HCl}_{dil}]} = 2 \frac{m_{\text{roca}} \cdot 0,2}{Mr_{\text{CaCO}_3} [\text{HCl}_{dil}]} \\
 &= 2 \frac{137,2 \text{ g} \cdot 0,2}{100,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3 \frac{\text{mol}}{1000 \text{ mL}}} = 182,8 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

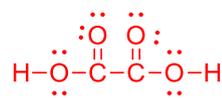
(7 puntos)

(3) Eliminación de óxidos de hierro con ácido oxálico

Los óxidos de hierro reaccionan con ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) para dar oxalatos de hierro. Por ejemplo, la ecuación (II) muestra la reacción de óxido ferroso con ácido oxálico acuoso para dar oxalato ferroso.



- h) Dibuja una estructura de Lewis para la molécula de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (nota: los átomos de carbono están enlazados entre sí).



(3 puntos. En caso de que algún alumno dibuje la estructura de Lewis correcta de otro isómero cuya estructura sea compatible con la fórmula del oxálico, darle todos los puntos)

- i) Calcula la masa (en g) de oxalato ferroso formado al hacer reaccionar una muestra de 87,6 g de rocas sedimentarias conteniendo un 7,5% de óxido ferroso con 200 mL de solución de ácido oxálico 1 M, teniendo en cuenta que el rendimiento de la reacción (II) es de 85%.

El FeO es el reactivo limitante y el ácido oxálico es el reactivo en exceso.



$$\begin{aligned} m_{\text{FeC}_2\text{O}_4} &= n_{\text{FeC}_2\text{O}_4} \cdot Mr_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = 0,85 \cdot n_{\text{FeO}} \cdot Mr_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = 0,85 \cdot \frac{m_{\text{FeO}}}{Mr_{\text{FeO}}} \cdot Mr_{\text{FeC}_2\text{O}_4} \\ &= 0,85 \cdot \frac{m_{\text{roca}} \cdot 0,20}{Mr_{\text{FeO}}} \cdot Mr_{\text{FeC}_2\text{O}_4} = 0,85 \cdot \frac{87,6 \text{ g} \cdot 0,075}{71,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 143,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 11,18 \text{ g} \end{aligned}$$

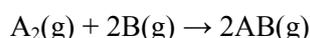
(8 puntos)

27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2

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. (35 Puntos)

La reacción en fase gaseosa



se acelera en presencia del catalizador C. Realizando experimentos, se encontró que la Ley de velocidad global del proceso puede describirse como $v = k_{\text{obs}}[A_2]^a[B]^b$, donde a y b son números enteros o fraccionarios, y k_{obs} aumenta linealmente con la concentración del catalizador (o sea $k_{\text{obs}} = k \cdot [C]^1$). Experimentos de velocidades iniciales a 400K con $[C] = 0.050 \text{ mol.L}^{-1}$ arrojaron los siguientes resultados:

Experimento	$[A_2] / \text{mol.L}^{-1}$	$[B] / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,010	0,10	$1,600 \times 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \times 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \times 10^{-9}$

(a) Determina los órdenes de reacción en A_2 y B y escribe la Ley de velocidad de la reacción.

De los experimentos 1 y 2:

$$\left(\frac{3.200 \times 10^{-10}}{1.600 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.01]^x[0.20]^y}{k[0.01]^x[0.10]^y} \text{ por lo cual } y=1$$

De los experimentos 3 y 2:

$$\left(\frac{10.12 \times 10^{-10}}{3.200 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.10]^x[0.20]^y}{k[0.010]^x[0.20]^y} \text{ por lo cual } x = 0,5$$

Finalmente, la ley de velocidad queda $v = k[A_2]^{0,5}[B]^1[C]^1 = k_{\text{obs}}[A_2]^{0,5}[B]^1$.

2 Puntos el valor de y , 5 puntos el valor de x , y 3 puntos escribir la ley de velocidad experimental. **10 Puntos totales**

(b) Calcula el valor numérico de k_{obs} y k para los experimentos realizados.

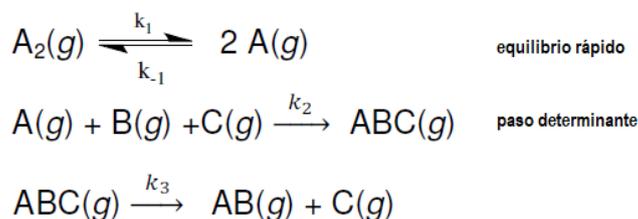
Usando alguno de los experimentos (por ejemplo el 1),

$$v = k[A_2]^{0,5}[B][C] \Rightarrow k = \frac{1,6 \times 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{[0,01 \text{ M}]^{0,5}[0,10 \text{ M}][0,050 \text{ M}]} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{obs}} = k[C] \Rightarrow k_{\text{obs}} = (3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1})[0,05 \text{ M}] = 1,6 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

3 puntos cada valor numérico de las constantes. 2 Puntos colocar las unidades a cada una correctamente. **10 Puntos totales**

Se propuso el siguiente mecanismo para justificar los resultados hallados:



El primer paso de la reacción implica un “equilibrio rápido”, y si bien recién en el Certamen Nacional evaluaremos conceptos asociados al equilibrio químico, por lo pronto es suficiente con que sepas que para dicha reacción vale la igualdad $k_1/k_{-1}=[A]^2/[A_2]$.

(c) ¿Tiene sentido que el paso determinante de la velocidad sea el segundo? Justifica tu respuesta.

Si, debido a que implica un paso termolecular, en el cual se necesita que colisionen de manera simultánea 3 moléculas, lo cual es un evento de baja probabilidad y consecuentemente el determinante de la cinética. **5 Puntos**

(d) Indica si el mecanismo propuesto es consistente con los resultados hallados anteriormente. Si no pudiste resolver el ítem (a), supón que $a = 0,5$ y $b = 1$.

Si el paso 2 es el determinante de la velocidad, entonces $v=k_2[A][B][C]$. A partir del vínculo dado por el equilibrio rápido del paso 1, $[A]=\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[A_2]}$, y finalmente $v=k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[A_2]}^{0,5}[B][C]=k[A_2]^{0,5}[B][C]$ con

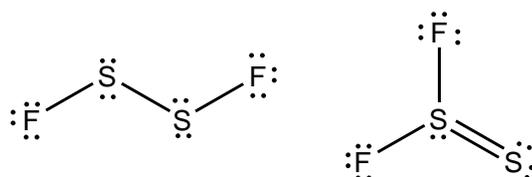
$k=k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$. El mecanismo es consistente con la ley de velocidad hallada experimentalmente. **10 Puntos totales**

Puntos totales

EJERCICIO 2. (40 Puntos)

Existen varios fluoruros de azufre, todos ellos gaseosos.

(a) El S_2F_2 existe en dos formas isoméricas. Propón una estructura de Lewis para cada una de dichas formas.



2 Puntos la estructura de la izquierda, 3 puntos la estructura de la derecha. **5 Puntos totales**

(b) La reacción de $SF_4(g)$ con flúor molecular ($F_2(g)$) produce como producto principal $SF_6(g)$, y en menores cantidades, $S_2F_{10}(g)$. Escribe las ecuaciones químicas asociadas a la obtención de cada uno de estos productos.



2,5 Puntos cada reacción. **5 Puntos totales.**

- (c) En un recipiente aislado y de volumen y temperatura constante, se colocan 100 Torr de SF_4 y 60 Torr de F_2 . Cuando la reacción se completa, se observa que todo el flúor fue consumido y que la presión final es de 90 Torr. Calcula las presiones parciales de cada una de las especies al final de la reacción. Supón que este sistema gaseoso se comporta idealmente.

En primer lugar, dado que el volumen y la temperatura son constantes, la presión parcial de cualquier componente es proporcional al número de moles del mismo: $p_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \cdot \text{cte} \Rightarrow p_i \propto n_i$. De ese modo, trabajaremos con presiones de manera análoga a si se trabajase con moles de compuestos. (5 Puntos realizar este razonamiento de manera directa o indirecta. Si el participante inventa un volumen y una temperatura para poder trabajar, otorgarle solo 2 de estos 5 puntos)

Resta por establecer los siguientes vínculos dados por la estequiometría del problema

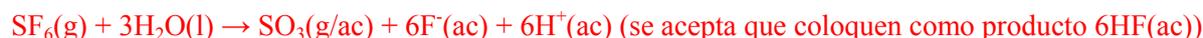
Ecuación 1: Al final de la reacción, hay cierta cantidad de ambos productos y también admitimos la posibilidad de que haya quedado SF_4 en exceso (el dato es que el F_2 es el único que se consume), por lo que $90\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} + p_{\text{SF}_4}$. (5 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 2: El Flúor se consume completamente, por lo que los moles de F_2 se transformaron de forma completa en alguno de los productos: $60\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$ (5 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 3: Todo el SF_4 agregado estará al final de la reacción como SF_4 en exceso, o como alguno de los productos, teniendo en cuenta el vínculo estequiométrico entre el SF_4 y los productos a partir de las reacciones de formación: $100\text{Torr} = p_{\text{SF}_4} + p_{\text{SF}_6} + 2p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$. Observar que el valor de 2 que acompaña a la presión de S_2F_{10} se debe a que cada mol formado de S_2F_{10} consume 2 moles de SF_4 . (6 Puntos realizar este razonamiento.)

Resolviendo las 3 ecuaciones anteriores se pueden despejar las 3 presiones incógnita, que resultan ser $p_{\text{SF}_4} = 30$ Torr, $p_{\text{SF}_6} = 50$ Torr y $p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} = 10$ Torr. 5 Puntos resolver el sistema. **20 Puntos totales**

- (d) El SF_4 es muy reactivo en presencia de humedad, pero el SF_6 no. La reacción con agua (hidrólisis) para los SF_n conduce a la formación de los óxidos de azufre en el mismo estado de oxidación que el azufre en el SF_n , y halógenos libres en solución. Escribe las ecuaciones de hidrólisis de SF_4 y SF_6 .



2,5 Punto cada ecuación correcta. **5 Puntos totales.**

- (e) ¿Por qué crees que existe el SF_6 pero no los compuestos análogos de Cloro, Bromo y Iodo?

El azufre en las especies SX_6 se encuentra en el estado de oxidación formal +6, por lo cual posee un pequeño radio. De ese modo, los 6 halógenos unidos a él se repelerán de manera apreciable. En el caso del flúor, el

halógeno más pequeño, las repulsiones F---F son suficientemente bajas como para que la molécula de SF₆ exista y sea estable, pero al bajar en el grupo de los halógenos los radios aumentan considerablemente y no resulta posible acomodar 6 átomos de X (X=Cl, Br y I) sin que las repulsiones sean muy elevadas y consecuentemente no existen dichos SX₆. **5 Puntos Totales**

EJERCICIO 3. (25 Puntos)

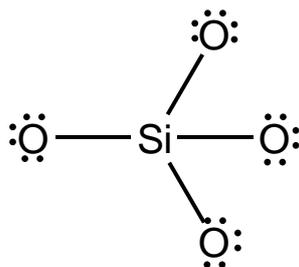
Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4
2-metil-1-butanal	2-metil-1-butanol	[SiO ₄] ⁴⁻	N ₂ O

- (a) ¿Esperas que el punto de ebullición de **2** sea mayor o menor que el del compuesto **1**? Justifica claramente tu respuesta.

Se espera que el punto de ebullición de **2** sea mayor al del compuesto **1** debido a que el grupo -OH del 2-metil-1-butanol interactuarán por interacciones de tipo puente hidrógeno, que representa interacciones intermoleculares fuertes y contribuirán a la estabilidad de la fase líquida. De hecho, $T_{eb}(1) = 96^{\circ}\text{C}$ y $T_{eb}(2) = 125^{\circ}\text{C}$. **5 Puntos totales**

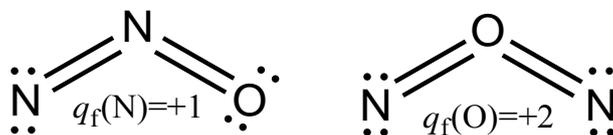
- (b) Describe la estructura electrónica de **3** (anión ortosilicato) en base al modelo de Lewis.



5 Puntos totales

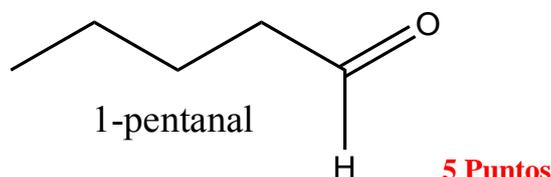
- (c) El óxido nitroso podría presentarse con las conectividades N-N-O ó N-O-N, siendo sólo una de estas la presente en la naturaleza. Realiza la estructura de Lewis de ambas estructuras, y decide en base a argumentos de estructura electrónica cuál es la más estable.

La estructura N-N-O resulta la más razonable debido a que al realizar las estructuras de Lewis y observar las cargas formales sobre los átomos centrales se encuentra que en la especie N-O-N queda una carga formal muy elevada (+2) sobre el oxígeno, lo cual contribuye a la inestabilidad de dicho isómero.



5 Puntos cada estructura, y 5 Puntos el razonamiento respecto al isómero más estable. 15 Puntos Totales.

- (d) Encuentra al menos un isómero del compuesto **1**.

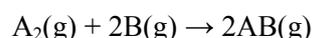


27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2BIS

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. (32 Puntos)

La reacción en fase gaseosa



se acelera en presencia del catalizador C. Realizando experimentos, se encontró que la Ley de velocidad global del proceso puede describirse como $v = k_{\text{obs}}[A_2]^a[B]^b$, donde a y b son números enteros o fraccionarios, y k_{obs} aumenta linealmente con la concentración del catalizador (o sea $k_{\text{obs}} = k \cdot [C]^1$). Experimentos de velocidades iniciales a 400K con $[C] = 0.050 \text{ mol.L}^{-1}$ arrojaron los siguientes resultados:

Experimento	$[A_2] / \text{mol.L}^{-1}$	$[B] / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,010	0,10	$1,600 \times 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \times 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \times 10^{-9}$

(a) Determina los órdenes de reacción en A_2 y B y escribe la Ley de velocidad de la reacción.

De los experimentos 1 y 2:

$$\left(\frac{3.200 \times 10^{-10}}{1.600 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.01]^x[0.20]^y}{k[0.01]^x[0.10]^y} \text{ por lo cual } y=1$$

De los experimentos 3 y 2:

$$\left(\frac{10.12 \times 10^{-10}}{3.200 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.10]^x[0.20]^y}{k[0.010]^x[0.20]^y} \text{ por lo cual } x = 0,5$$

Finalmente, la ley de velocidad queda $v = k[A_2]^{0,5}[B]^1[C]^1 = k_{\text{obs}}[A_2]^{0,5}[B]^1$.

2 Puntos el valor de y , 5 puntos el valor de x , y 3 puntos escribir la ley de velocidad experimental. **10 Puntos totales**

(b) Calcula el valor numérico de k_{obs} y k para los experimentos realizados.

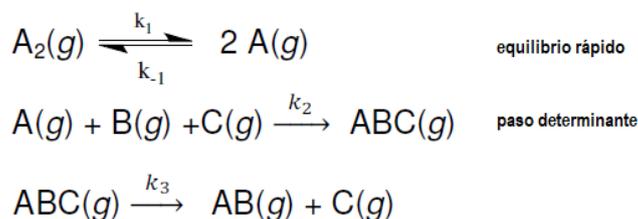
Usando alguno de los experimentos (por ejemplo el 1),

$$v = k[A_2]^{0,5}[B][C] \Rightarrow k = \frac{1,6 \times 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{[0,01 \text{ M}]^{0,5}[0,10 \text{ M}][0,050 \text{ M}]} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{obs}} = k[C] \Rightarrow k_{\text{obs}} = (3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1})[0,05 \text{ M}] = 1,6 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

3 puntos cada valor numérico de las constantes. 1 Puntos colocar las unidades a cada una correctamente. **9 Puntos totales**

Se propuso el siguiente mecanismo para justificar los resultados hallados:



El primer paso de la reacción implica un “equilibrio rápido”, y si bien recién en el Certamen Nacional evaluaremos conceptos asociados al equilibrio químico, por lo pronto es suficiente con que sepas que para dicha reacción vale la igualdad $k_1/k_{-1}=[A]^2/[A_2]$.

(c) ¿Tiene sentido que el paso determinante de la velocidad sea el segundo? Justifica tu respuesta.

Si, debido a que implica un paso termolecular, en el cual se necesita que colisionen de manera simultánea 3 moléculas, lo cual es un evento de baja probabilidad y consecuentemente el determinante de la cinética. **3 Puntos**

(d) Indica si el mecanismo propuesto es consistente con los resultados hallados anteriormente. Si no pudiste resolver el ítem (a), supón que $a = 0,5$ y $b = 1$.

Si el paso 2 es el determinante de la velocidad, entonces $v=k_2[A][B][C]$. A partir del vínculo dado por el equilibrio rápido del paso 1, $[A]=\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[A_2]}$, y finalmente $v=k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[A_2]}^{0,5}[B][C]=k[A_2]^{0,5}[B][C]$ con

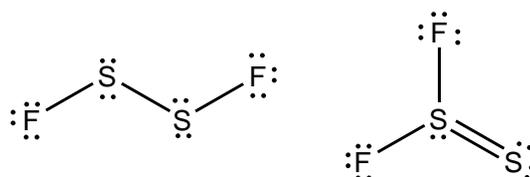
$k=k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$. El mecanismo es consistente con la ley de velocidad hallada experimentalmente. **10 Puntos totales**

Puntos totales

EJERCICIO 2. (37 Puntos)

Existen varios fluoruros de azufre, todos ellos gaseosos.

(a) El S_2F_2 existe en dos formas isoméricas. Propón una estructura de Lewis para cada una de dichas formas.



2 Puntos la estructura de la izquierda, 3 puntos la estructura de la derecha. **5 Puntos totales**

(b) La reacción de $SF_4(g)$ con flúor molecular ($F_2(g)$) produce como producto principal $SF_6(g)$, y en menores cantidades, $S_2F_{10}(g)$. Escribe las ecuaciones químicas asociadas a la obtención de cada uno de estos productos.



2,5 Puntos cada reacción. **5 Puntos totales.**

- (c) En un recipiente aislado y de volumen y temperatura constante, se colocan 100 Torr de SF_4 y 60 Torr de F_2 . Cuando la reacción se completa, se observa que todo el flúor fue consumido y que la presión final es de 90 Torr. Calcula las presiones parciales de cada una de las especies al final de la reacción. Supón que este sistema gaseoso se comporta idealmente.

En primer lugar, dado que el volumen y la temperatura son constantes, la presión parcial de cualquier componente es proporcional al número de moles del mismo: $p_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \cdot \text{cte} \Rightarrow p_i \propto n_i$. De ese modo, trabajaremos con presiones de manera análoga a si se trabajase con moles de compuestos. (5 Puntos realizar este razonamiento de manera directa o indirecta. Si el participante inventa un volumen y una temperatura para poder trabajar, otorgarle solo 2 de estos 5 puntos)

Resta por establecer los siguientes vínculos dados por la estequiometría del problema.

Ecuación 1: Al final de la reacción, hay cierta cantidad de ambos productos y también admitimos la posibilidad de que haya quedado SF_4 en exceso (el dato es que el F_2 es el único que se consume), por lo que $90\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} + p_{\text{SF}_4}$. (4 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 2: El Flúor se consume completamente, por lo que los moles de F_2 se transformaron de forma completa en alguno de los productos: $60\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$ (4 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 3: Todo el SF_4 agregado estará al final de la reacción como SF_4 en exceso, o como alguno de los productos, teniendo en cuenta el vínculo estequiométrico entre el SF_4 y los productos a partir de las reacciones de formación: $100\text{Torr} = p_{\text{SF}_4} + p_{\text{SF}_6} + 2p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$. Observar que el valor de 2 que acompaña a la presión de S_2F_{10} se debe a que cada mol formado de S_2F_{10} consume 2 moles de SF_4 . (5 Puntos realizar este razonamiento.)

Resolviendo las 3 ecuaciones anteriores se pueden despejar las 3 presiones incógnita, que resultan ser $p_{\text{SF}_4} = 30$ Torr, $p_{\text{SF}_6} = 50$ Torr y $p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} = 10$ Torr. 5 Puntos resolver el sistema. **17 Puntos totales**

- (d) El SF_4 es muy reactivo en presencia de humedad, pero el SF_6 no. La reacción con agua (hidrólisis) para los SF_n conduce a la formación de los óxidos de azufre en el mismo estado de oxidación que el azufre en el SF_n , y halógenos libres en solución. Escribe las ecuaciones de hidrólisis de SF_4 y SF_6 .



2,5 Punto cada ecuación correcta. **5 Puntos totales.**

- (e) ¿Por qué crees que existe el SF_6 pero no los compuestos análogos de Cloro, Bromo y Iodo?

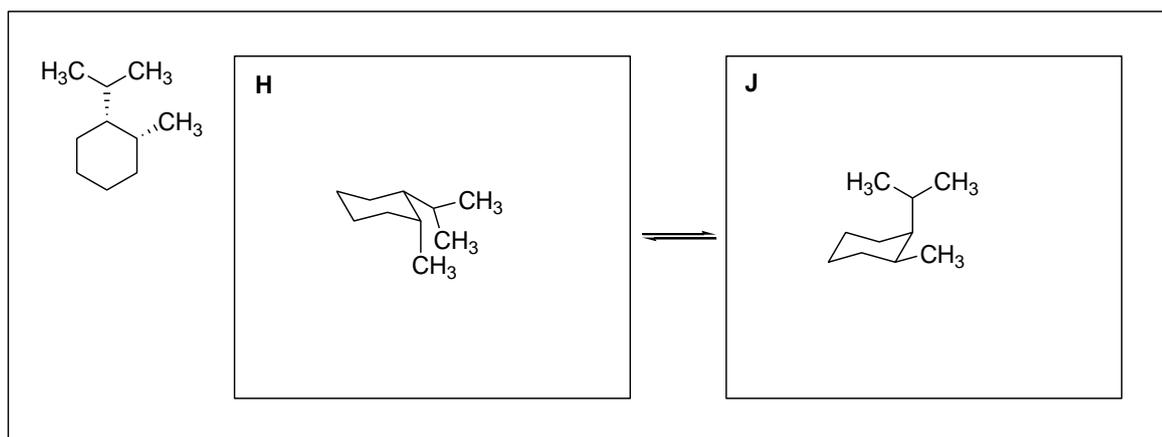
El azufre en las especies SX_6 se encuentra en el estado de oxidación formal +6, por lo cual posee un pequeño radio. De ese modo, los 6 halógenos unidos a él se repelerán de manera apreciable. En el caso del flúor, el

halógeno más pequeño, las repulsiones F---F son suficientemente bajas como para que la molécula de SF₆ exista y sea estable, pero al bajar en el grupo de los halógenos los radios aumentan considerablemente y no resulta posible acomodar 6 átomos de X (X=Cl, Br y I) sin que las repulsiones sean muy elevadas y consecuentemente no existen dichos SX₆. **5 Puntos Totales**

EJERCICIO 3. (31 Puntos)

Puntaje Total: 31 Puntos.

(a) Puntaje del ítem: 6 Puntos, 3 Puntos por cada conformero correcto.



(b) Puntaje del ítem: 3 Puntos. En el caso que el estudiante invierta las conformaciones en los recuadros del ítem anterior, la respuesta correcta será la (iii).

(i) Ninguno de los dos conformeros son estables.

(ii) El conformero **H** es el más estable.

(iii) El conformero **J** es el más estable.

(iv) Ambos conformerso **H** y **J** son estables.

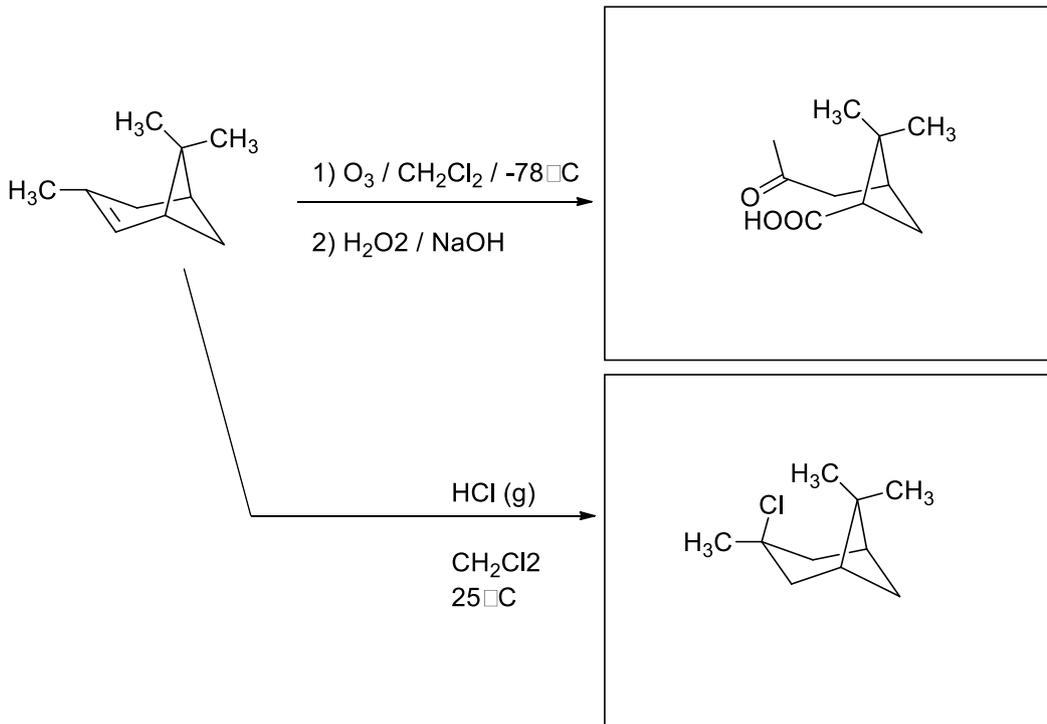
(c) Puntaje del ítem: 4 Puntos.

(i) CF₃COOH / THF a 0°C

(ii) H⁺ / H₂O a 25°C

(iii) H₂SO₄ 50% a 75°C

(d) Puntaje del ítem: 10 Puntos, 5 Puntos por cada estructura correcta.



Observación: El cloro y el metilo se pueden intercambiar en la estructura de abajo. Cualquiera de las dos estructuras puede considerarse correcta

(e) Puntaje del ítem: 5 Puntos, 1 Punto cada respuesta correcta.



(1) El n-pentano presenta mayor superficie de contacto que el neopentano y las fuerzas de van der Waals son más intensas.

C

(2) El n-pentano presenta menor superficie de contacto que el neopentano y esto implica que su punto de ebullición sea igual a 18°C.

I

(3) El neopentano presenta menor superficie de contacto que el n-pentano y por eso ebulle a menor temperatura.

C

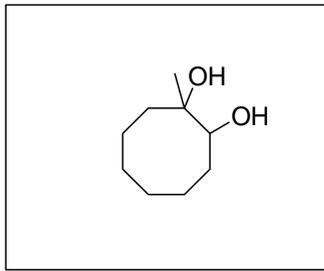
(4) El neopentano y el n-pentano presentan diferente punto de ebullición por que dependen de la presión atmosférica.

I

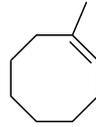
(5) El neopentano es más polar que el n-pentano y por ese motivo presentan diferente punto de ebullición.

I

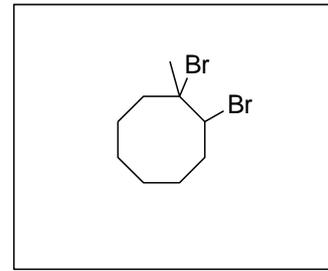
(f) Puntaje del ítem: 6 Puntos, 3 puntos por cada estructura correcta.



i) B_2H_6 / THF
ii) $NaOH$ / H_2O_2



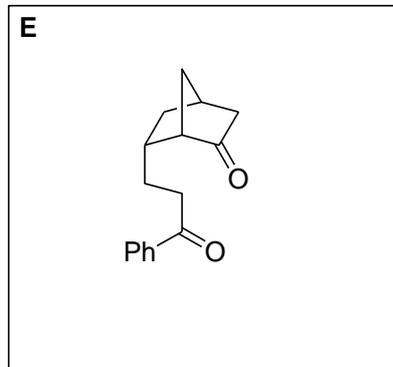
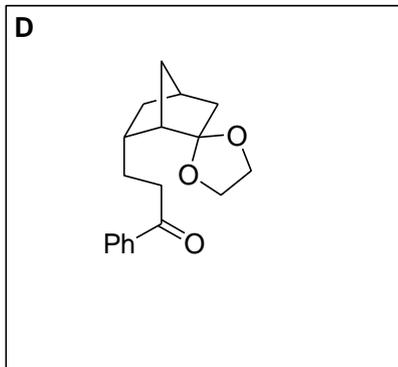
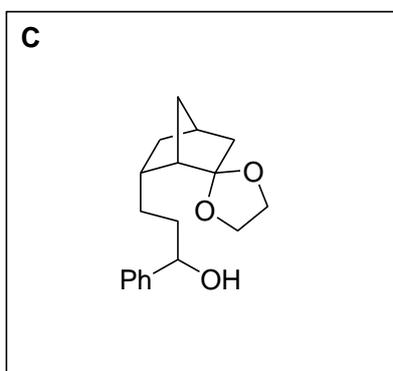
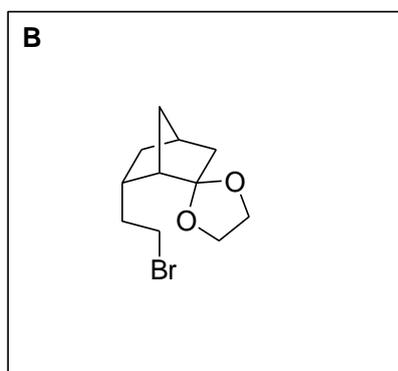
Br_2
 CH_2Cl_2
 $25^\circ C$



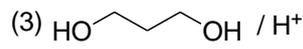
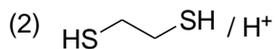
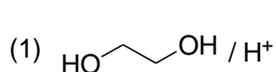
27^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
XX DE SEPTIEMBRE DE 2017
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3 – RESPUESTAS

EJERCICIO 1. (Puntaje Total: 40 Puntos).

(a) Las estructuras correctas son las que se indican a continuación. Puntaje total del ítem: 16 puntos. Cada estructura correcta: 4 Puntos.

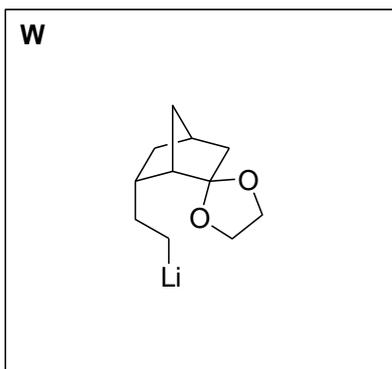


(b) Puntaje total del ítem: 4 Puntos. Cada respuesta correcta, 2 Puntos.



El estudiante puede elegir el reactivo (3) y haber resuelto el ítem (a) con éste. Las respuestas con el acetal de seis miembros serán todas correctas para los compuestos B, C y D.

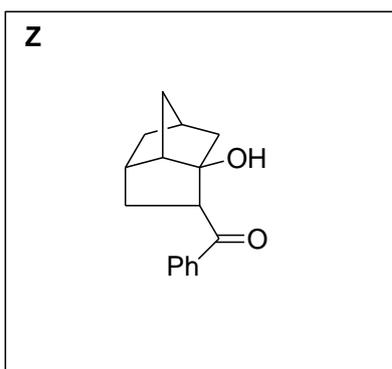
(c) Puntaje total del ítem: 3 Puntos.



(d) Puntaje total del ítem: 2 Puntos.

- | | | | |
|----------------------------|-------------------------------------|--|--------------------------|
| (i) Adición Nucleofílica | <input checked="" type="checkbox"/> | (iii) Sustitución Nucleofílica | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Adición Electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Sustitución Nucleofílica Unimolecular | <input type="checkbox"/> |

(e) Puntaje total del ítem: 3 Puntos.



(f) Las respuestas correctas son las indicadas a continuación. Puntaje total del ítem: 2 Puntos.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| (i) Porque el medio ácido tiene una concentración adecuada. | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno menos sustituido. | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar el alqueno conjugado. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (iv) Porque el medio ácido favorece la deshidratación para dar cualquiera de los posibles alquenos. | <input type="checkbox"/> |

(g) (i) La respuesta correcta es la indicada en el dibujo. Puntaje del ítem: 2.

(1) El metoxibenceno es el sustrato más veloz frente a la cloración porque el grupo metoxilo es un fuerte grupo donador de electrones .

C

(2) El nitrobenceno es poco reactivo porque el anillo está fuertemente desactivado.

C

(3) Como el anillo del bromobenceno está moderadamente activado, su velocidad de reacción es la mitad que la del benceno.

I

(4) El bromobenceno se ubica entre el benceno y el nitrobenceno pues el átomo de bromo es un grupo atractor de electrones.

C

(5) El nitrobenceno tiene una k_{rel} igual a 0.001 porque el grupo nitro no es coplanar con el anillo aromático.

I

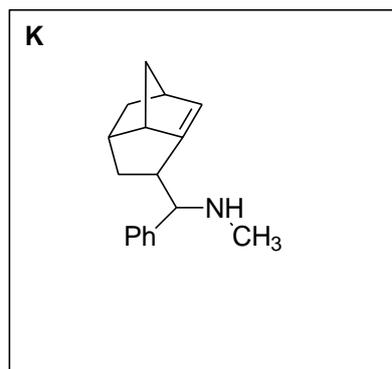
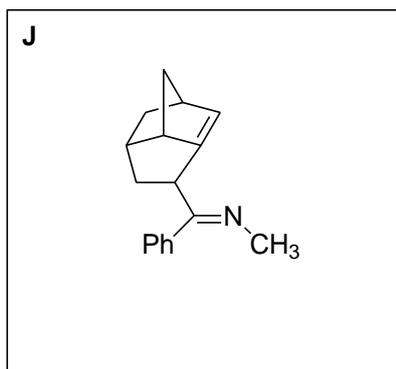
(ii) **Puntaje del ítem: 2 Puntos.**

(1) Adición 1,2

(2) Adición 1,4

X

(h) Las estructuras de los productos **J** y **K** se indican en los recuadros. **Puntaje total del ítem: 6 Puntos; 3 Puntos por cada estructura correcta.**



EJERCICIO 2. (Puntaje Total: 28 Puntos).

(a) **Puntaje total del ítem, 5 Puntos, cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.**

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

I

(ii) El compuesto **B** es una molécula quiral.

I

(iii) El compuesto **A** posee un enantiómero.

C

(iv) El compuesto **B** no presenta estereoisomería.

C

(v) El compuesto **B** posee un enantiómero.

I

(b) **Puntaje total del ítem, 5 Puntos, cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.**

(i) El catión **C** no verifica la regla de Hückel.

C

(ii) Los compuestos **A**, **B** y **D** son aromáticos.

C

(iii) El compuesto **B** presenta 10 electrones π .

C

(iv) El compuesto **D** presenta 8 electrones π .

I

(v) En el compuesto **E** los orbitales p se solapan eficientemente.

C

(c) (i) Puntaje total del ítem: 5 Puntos. Cada respuesta correcta corresponde a 1 punto.

(1) El metoxibenceno es el sustrato más veloz frente a la cloración porque el grupo metoxilo es un fuerte grupo donador de electrones .

C

(2) El nitrobenceno es poco reactivo porque el anillo está fuertemente desactivado.

C

(3) Como el anillo del bromobenceno está moderadamente activado, su velocidad de reacción es la mitad que la del benceno.

I

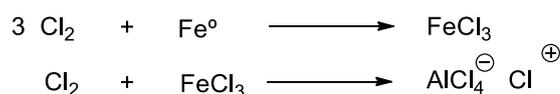
(4) El bromobenceno se ubica entre el benceno y el nitrobenceno pues el átomo de bromo es un grupo atractor de electrones.

C

(5) El nitrobenceno tiene una k_{rel} igual a 0.001 porque el grupo nitro no es coplanar con el anillo aromático.

I

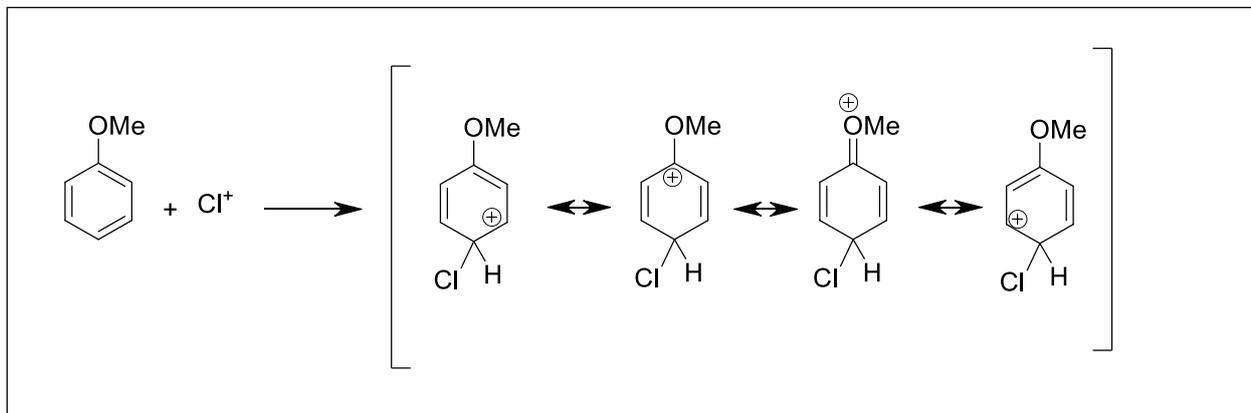
(ii) Puntaje del ítem: 3 Puntos.



(iii) Puntaje total del Ítem: 6 Puntos. Cada estructura corresponde a 3 Puntos.



(iv) **Puntaje total del ítem: 4 Puntos, por cada estructura resonante correcta, asignar 1 punto.**



EJERCICIO 3. (Puntaje Total: 32 Puntos).

(a) Se desean preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 5,20. Como en el laboratorio cuentas con una botella con solución de ácido propanoico (HPr, $pK_a = 4,87$) de concentración 1 M decides utilizarla. Tomas 25,00 mL de dicha solución y luego llevas a volumen en un matraz de 50,0 mL, empleando únicamente una solución ya preparada de NaOH.

(i) **Puntaje parcial del ítem: 1 punto**

El par ácido base conjugado que regulará a pH = 5,20 en esta solución será **HPr / Pr⁻**.

(ii) **Puntaje parcial del ítem: 2 puntos**

Como se tiene una solución reguladora de pH = 5,20 basada en HPr y Pr⁻, entonces:

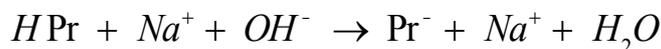
$$pH = pK_{a\text{HPr}} + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{Pr}^-] / [\text{HPr}] = 2,138$.

(iii) **Puntaje parcial del ítem: 9 puntos (3 puntos por cada concentración pedida)**

Forma de resolución I: Se desea conocer la concentración de la solución de NaOH para preparar 50,0 mL de una solución reguladora de pH = 5,20 basada en HPr y Pr⁻. Como en el enunciado dice que dicha solución hay que prepararla partiendo de 25,00 mL de una solución de HPr 1 M y agregando únicamente solución de NaOH, entonces ya se sabe que se deberán agregar 25,00 mL de dicha solución de NaOH. Al agregar NaOH a la solución de HPr ocurre la siguiente reacción de neutralización:



Es decir, la cantidad de NaOH agregada neutralizará, según la estequiometría 1:1, igual cantidad de HPr, convirtiéndolo en Pr⁻. De esta manera:

$$[HPr]_{total} = \frac{1 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 0,5 M = [HPr] + [Pr^-]$$

$$[Na^+]_{total} = \frac{[NaOH] \cdot 25 mL}{50 mL} = \frac{[NaOH]}{2}$$

$$[Na^+]_{total} = \frac{[NaOH]}{2} = [Pr^-]$$

$$[HPr] = 0,5 M - [Pr^-] = 0,5 M - \frac{[NaOH]}{2}$$

Y así quedaron expresadas HPr y Pr⁻ en función de [NaOH], nuestra concentración desconocida.

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible conocer [NaOH]:

$$pH = pK_{a_{HPr}} + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{\frac{[NaOH]}{2}}{0,5 - \frac{[NaOH]}{2}} \right)$$

Despejando, se obtiene que **[NaOH] = 0,681 M**.

A partir de la concentración de NaOH hallada, como [Pr⁻] = [NaOH]/2 y [HPr] = 0,5 M - [Pr⁻] se obtiene entonces que:

$$\mathbf{[Pr^-] = 0,3405 M \text{ y } [HPr] = 0,1595 M.}$$

Forma de resolución 2: Dado que se conoce que el pH de la solución reguladora es 5,20, entonces:

$$pH = pK_{a_{HPr}} + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$5,20 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

Obteniéndose (al igual que en el ítem (ii)) que [Pr⁻] / [HPr] = 2,138. Luego, también se conoce que:

$$[HPr]_{total} = \frac{1 M \cdot 25 mL}{50 mL} = 0,5 M = [HPr] + [Pr^-]$$

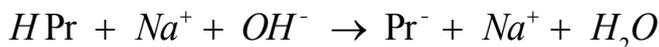
Y como [Pr⁻] = 2,138 x [HPr] entonces:

$$0,5 M = [HPr] + [Pr^-] = [HPr] + 2,138 \cdot [HPr] = 3,138 \cdot [HPr]$$

Despejando, se obtiene que **[HPr] = 0,1593 M** (levemente diferente al valor hallado en la resolución 1, por cuestiones de redondeo).

Luego, como $[\text{Pr}^-] = 2,138 \times [\text{HPr}]$ entonces $[\text{Pr}^-] = \mathbf{0,3407 \text{ M}}$.

Queda conocer la concentración de la solución de NaOH. Como en el enunciado dice que para preparar la solución reguladora hay que partir de 25,00 mL de una solución de HPr 1 M y agregando únicamente solución de NaOH, entonces ya se sabe que se deberán agregar 25,00 mL de dicha solución de NaOH. Al agregar NaOH a la solución de HPr ocurre la siguiente reacción de neutralización:



Es decir, la cantidad de NaOH agregada neutralizará, según la estequiometría 1:1, igual cantidad de HPr, convirtiéndolo en Pr^- . De esta manera:

$$[\text{Na}^+]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}] \cdot 25 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = \frac{[\text{NaOH}]}{2}$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{total}} = \frac{[\text{NaOH}]}{2} = [\text{Pr}^-]$$

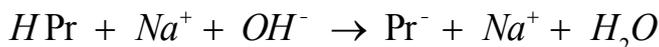
Por lo tanto, la concentración de $[\text{NaOH}]$ será el doble de la que se obtiene de Pr^- en la solución, es decir, $[\text{NaOH}] = \mathbf{0,681 \text{ M}}$.

(iv) Puntaje parcial del ítem: 6 puntos

Se desea calcular el ΔpH luego del agregado de $1,25 \times 10^{-4}$ moles de NaOH. El pH inicial es dato, y vale 5,20. Entonces, debemos calcular el pH final luego de ese agregado de NaOH. Si se agregan $1,25 \times 10^{-4}$ moles de NaOH sólido, entonces la concentración de NaOH agregada a los 10,00 mL de la solución reguladora será:

$$[\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{1,25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot 10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} / \text{L}} = 0,0125 \text{ M}$$

Luego, al agregar NaOH ocurrirá, al igual que en el ítem anterior, la siguiente reacción:



Entonces, las nuevas concentraciones de HPr y de Pr^- en el equilibrio serán:

$$[\text{HPr}] = 0,1595 \text{ M} - [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,1595 \text{ M} - 0,0125 \text{ M} = 0,147 \text{ M}$$

$$[\text{Pr}^-] = 0,3405 \text{ M} + [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = 0,3405 \text{ M} + 0,0125 \text{ M} = 0,353 \text{ M}$$

Como puede verse, a pesar del agregado de NaOH se sigue teniendo una solución reguladora basada en HPr y Pr^- .

Reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible hallar el pH final de la solución:

$$pH = pK_{a\ HPr} + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$pH_{final} = 4,87 + \log \left(\frac{0,353}{0,147} \right)$$

Obteniéndose que $pH_{final} = 5,25$. De esta manera, $\Delta pH = + 0,05$.

(v) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Primero veamos cuales son las concentraciones totales en solución, por efecto de la dilución y antes de que ocurra reacción entre el HPr y el NaOH:

$$[HPr]_{total} = \frac{1\ M \cdot 10\ mL}{30\ mL} = 0,3333\ M$$

$$[Na^+] = \frac{0,5\ M \cdot 20\ mL}{30\ mL} = 0,3333\ M$$

De esta manera, la neutralización ha sido completa, y se tiene una solución de $[NaPr] = 0,3333\ M$. Entonces, el pH de la solución resultante estará dado por la hidrólisis del Pr^- :



Como el Pr^- es una base muy débil y el mismo se encuentra en una concentración elevada (es decir, se cumple que $K_b \ll [Pr^-]$) la concentración de OH^- se puede obtener directamente a partir de la siguiente expresión:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [Pr^-]} = 1,57 \times 10^{-5}\ M$$

Entonces, **pH = 9,20**.

(b) Si a 50 mL de una solución que es $10^{-2}\ M$ en I^- y $2 \times 10^{-2}\ M$ en CrO_4^{2-} se le agrega un dado número de moles de $AgNO_3$ sólido (n_{AgNO_3}), se observa la aparición de precipitados y, además que, luego del agregado de esa cantidad de $AgNO_3$, la concentración de Ag^+ en la solución es $10^{-4}\ M$.

(i) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (2 puntos por cada concentración pedida)

Como nos dicen que se agregó $AgNO_3$ sólido (n_{AgNO_3}) y se observó la aparición de precipitados, entonces veamos cuales serían las concentraciones de I^- y de CrO_4^{2-} en solución si precipitasen tanto AgI como Ag_2CrO_4 , con una solución que al final tiene una concentración de Ag^+ de $10^{-4}\ M$. Si esto ocurre, se cumple la expresión de K_{ps} para ambas sales, entonces:

$$K_{ps\ AgI} = [Ag^+] \cdot [I^-] = 10^{-16} = 10^{-4} \cdot [I^-]$$

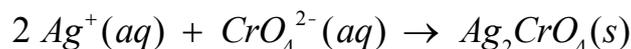
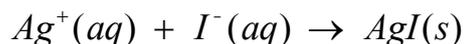
$$K_{ps\ Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 10^{-12} = (10^{-4})^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$$

Entonces, **$[I^-] = 10^{-12}\ M$ y $[CrO_4^{2-}] = 10^{-4}\ M$** .

Como puede verse, ambas concentraciones son mucho menores que las que se tenían en la solución original (antes del agregado de AgNO_3 sólido) por lo que efectivamente precipitan ambas sales, se cumplen las expresiones de K_{ps} , y esas son efectivamente las concentraciones que quedan de ambos iones en la solución final.

(ii) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (se sugiere asignar 3 puntos en total si el estudiante omitió considerar la concentración de Ag^+ en solución)

Cuando se agrega AgNO_3 sólido, ocurren entonces las siguientes reacciones de precipitación:



Dado que como se vio en el ítem anterior, las concentraciones de I^- y de CrO_4^{2-} en solución son despreciables frente a las que había inicialmente de cada ion, respectivamente, entonces se puede asumir que ambos aniones precipitaron prácticamente al 100% (si los estudiantes no pudieron calcular esas concentraciones, con las que se dan de dato se llega a la misma conclusión). Entonces, la concentración de Ag^+ total que deberá agregarse a la solución para precipitar al 100% a ambos aniones y para que quede, además, una solución 10^{-4} M en Ag^+ estará dada por:

$$[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} = [\text{Ag}^+]_{\text{solución}} + [\text{I}^-]_{\text{inicial}} + 2[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{inicial}}$$

$$[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} = 10^{-4} \text{ M} + 10^{-2} \text{ M} + 4 \times 10^{-2} \text{ M} = 0,0501 \text{ M}$$

Luego, los moles de AgNO_3 en los 50 mL de solución se pueden obtener a partir de la siguiente expresión:

$$n_{\text{AgNO}_3} = \frac{[\text{AgNO}_3]_{\text{total}} \cdot V_{\text{solución}}}{1000 \text{ mL} / \text{L}} = \frac{0,0501 \text{ mol} / \text{L} \cdot 50 \text{ mL}}{1000 \text{ mL} / \text{L}}$$

Obteniéndose que $n_{\text{AgNO}_3} = 2,505 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

(iii) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes. **(Puntaje parcial del ítem: 3 puntos; 1 punto por cada respuesta correcta)**

1- Dado que la solución contiene inicialmente una mayor concentración de CrO_4^{2-} que de I^- es de esperarse que la primera sal que comience a precipitar luego de un pequeño agregado de $\text{AgNO}_3(s)$ sea Ag_2CrO_4 .

F

2- Para una solución que es $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{I}^-]$ y $2 \times 10^{-2} \text{ M}$ en $[\text{CrO}_4^{2-}]$ es de esperarse que luego del agregado de suficiente cantidad de $\text{AgNO}_3(s)$, la concentración de $[\text{I}^-]$ en solución sea menor que la de $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ya que la solubilidad del AgI es menor que la del Ag_2CrO_4 .

V

3- Si luego del agregado de AgNO_3 sólido la concentración de Ag^+ en solución hubiese sido 10^{-6} M entonces habría precipitado $\text{AgI}(s)$ prácticamente al 100 % mientras que no se habría observado precipitado de $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$.

V
