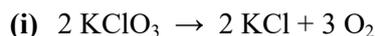


29ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE AGOSTO DE 2019
CERTAMEN INTERCOLEGIAL-INITIAL-RESPUESTAS

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

1. Indica si las siguientes transformaciones son físicas (F) o químicas (Q) en los recuadros correspondientes:
(Puntaje total sugerido: 4 puntos; 1 punto por cada respuesta correcta)



(ii) etanol vapor \rightarrow etanol líquido

(iii) sal de mesa + agua \rightarrow solución salina

(iv) azúcar + calor + oxígeno \rightarrow dióxido de carbono + agua

Q
F
F
Q

2. Los puntos de fusión normales del etanol y del benceno son $-114\text{ }^\circ\text{C}$ y $5,5\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Además se conoce que los puntos de ebullición son $78,3\text{ }^\circ\text{C}$ y $80,2\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes:

(Puntaje total sugerido: 6 puntos; 1,5 puntos por cada respuesta correcta)

(i) A $-150\text{ }^\circ\text{C}$ ambas sustancias son sólidas.

(ii) A $0\text{ }^\circ\text{C}$ el benceno es líquido y el etanol es sólido.

(iii) A $85\text{ }^\circ\text{C}$ ambas sustancias son gases.

(iv) A $25\text{ }^\circ\text{C}$ ambas sustancias son líquidas.

V
F
V
V

3. Completa la siguiente tabla: *(Puntaje total sugerido: 4,5 puntos; 0,5 puntos por cada respuesta correcta)*

Elemento	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones
${}_{19}^{39}\text{K}$	19	20	19
${}_{44}^{101}\text{Ru}$	44	57	44
${}_{5}^{11}\text{B}$	5	6	5

4. ¿Cuál de los siguientes elementos tiene número atómico 35? *(Puntaje sugerido: 2 puntos)*

(a) Cl

(b) Br

(c) Zn

(d) Na

5. La masa atómica promedio del argón es de $39,95\text{ uma}$. Si suponemos que este elemento tiene 2 isótopos (a los que llamaremos A y B) y la masa del isótopo A es de $39,96\text{ uma}$, y su abundancia, del $99,6\%$, calcula la masa del otro isótopo (isótopo B). *(Puntaje sugerido: 3 puntos)*

Llamemos “ m_{Ar} ” a la masa atómica promedio del argón, “ $m_{Ar,A}$ ” a la masa atómica del isótopo A, “ $m_{Ar,B}$ ” a la masa atómica del isótopo B, “ $x_{Ar,A}$ ” a la abundancia relativa del isótopo A y “ $x_{Ar,B}$ ” a la abundancia relativa del isótopo B. Luego, “ $x_{Ar,A} = 0,996$ entonces, como son solo 2 isótopos para el argón, “ $x_{Ar,B} = 0,004$. Entonces:

$$m_{Ar} = m_{Ar,A} \times x_{Ar,A} + m_{Ar,B} \times x_{Ar,B}$$

$$m_{Ar} = 39,95 \text{ uma} = 39,96 \text{ uma} \times 0,996 + m_{Ar,B} \times 0,004$$

Despejando, obtenemos la masa atómica del isótopo B.

Masa del isótopo B del argón = 37,46 uma

6. ¿Cuál es la densidad, en g/mL, de $5 \times 10^4 \mu\text{L}$ de una solución de vinagre (ácido acético en agua) cuya masa es de 50,25 g? (*Puntaje sugerido: 3 puntos*)

La densidad se define como $d = m/V$. Entonces:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{50,25 \text{ g}}{50 \text{ mL}}$$

Densidad = 1,005 g/mL

7. Dados los siguientes compuestos, indica el nombre o fórmula química, según corresponda: (*Puntaje total sugerido: 3,75 puntos; 0,75 puntos por cada respuesta correcta*)

Fórmula	Nomenclatura
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de magnesio
H_2SO_3	Ácido sulfuroso
FeCl_2	Cloruro de hierro (II)
AlN	Nitruro de aluminio
CO	Monóxido de carbono

8. ¿Cuál de los siguientes compuestos se denomina ácido perclórico? (*Puntaje sugerido: 2 puntos*)

(a) HClO

(b) HClO_2

(c) HClO_3

(d) HClO_4

9. La masa que corresponde a $3,01 \times 10^{23}$ átomos de calcio es: **(Puntaje sugerido: 2 puntos)**
(a) 20,039 g (b) $1,33 \times 10^{-22}$ g (c) 40,078 g (d) $6,66 \times 10^{-23}$ g

10. Calcula la masa (en gramos) de 1×10^{23} moléculas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. **(Puntaje sugerido: 4 puntos)**

Primero calculamos la masa de 1 mol (M_r) de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$M_r = 2 A_r \text{ Al} + 3 A_r \text{ S} + 12 A_r \text{ O}$$

$$M_r = 2 \times 26,9815 + 3 \times 32,065 + 12 \times 15,9994 = 342,1508 \text{ g/mol}$$

Esta masa corresponde entonces a $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Por regla de tres simple es posible obtener la masa correspondiente a 1×10^{23} moléculas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

$$\text{Masa} = \underline{\quad 56,836 \quad} \text{ g}$$

11. El compuesto equilina tiene una masa molar de 268,3 g/mol y contiene 80,6 % de carbono en peso. ¿Cuántos átomos de carbono hay en cada molécula de equilina? **(Puntaje sugerido: 3 puntos)**

- (a) 36 (b) 22 (c) 18 (d) $1,08 \times 10^{25}$

12. ¿Cuál de las siguientes muestras contiene el mayor número de moléculas?
(Puntaje sugerido: 3,25 puntos)

- (a) 1 g de CO_2 (b) 1 g de O_3 (c) 1 g de H_2O
(d) 1×10^{23} moléculas de H_2O (e) 0,2 mol de CO_2

13. Dada una muestra de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) que contiene 7,47 g de oxígeno, ¿cuál es la masa, en gramos, de la muestra? **(Puntaje sugerido: 5 puntos)**

Primero calculemos el M_r del $K_2Cr_2O_7$:

$$M_r = 2 A_r K + 2 A_r Cr + 7 A_r O$$

$$M_r = 2 \times 39,0983 + 2 \times 51,996 + 7 \times 15,9994 = 294,1844 \text{ g/mol}$$

En esta masa de $K_2Cr_2O_7$ hay entonces 7 x 15,9994 g de O, es decir, 111,9958 g de O.

Luego, por regla de tres simple, conociendo que 111,9958 g de O están contenidos en 294,1844 g de $K_2Cr_2O_7$, se obtiene la masa de este último que contiene 7,47 g de O.

$$\text{Masa de } K_2Cr_2O_7 = \underline{\quad 19,62 \quad} \text{ g}$$

14. ¿Cuántos átomos de cloro hay en una muestra de 15 g de $FeCl_3$? (*Puntaje sugerido: 3 puntos*)

- (a) 0,092 (b) 0,277 (c) $1,67 \times 10^{23}$ (d) $5,57 \times 10^{22}$

15. Una mezcla de dióxido de titanio y de $BaSO_4$ se utiliza en la fabricación de pinturas. Si en 100 gramos de mezcla hay el doble de moles del compuesto de titanio que del de bario, ¿cuántos gramos de sulfato de bario hay en 100 gramos de mezcla? (*Puntaje sugerido: 8 puntos*)

Primero calculamos los M_r del TiO_2 y del $BaSO_4$, resultando ser 79,8658 g/mol 233,3896 g/mol, respectivamente.

Luego, sabemos que el número de moles de TiO_2 es el doble del número de moles de $BaSO_4$, entonces: $n_{TiO_2} = 2 n_{BaSO_4}$

Por lo tanto, se cumple que:

$$m_{\text{muestra}} = 100 \text{ g} = n_{TiO_2} \times M_{r,TiO_2} + n_{BaSO_4} \times M_{r,BaSO_4}$$

$$m_{\text{muestra}} = 100 \text{ g} = 2 n_{BaSO_4} \times M_{r,TiO_2} + n_{BaSO_4} \times M_{r,BaSO_4}$$

$$m_{\text{muestra}} = 100 \text{ g} = 2 n_{BaSO_4} \times 79,8658 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + n_{BaSO_4} \times 233,3896 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

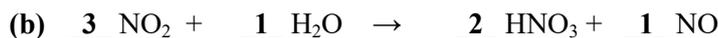
$$m_{\text{muestra}} = 100 \text{ g} = n_{BaSO_4} \times 393,1212 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Despejando se obtiene que $n_{BaSO_4} = 0,2544$ mol. Multiplicando este valor por el M_r del $BaSO_4$ se obtiene la masa de $BaSO_4$ en 100 g de la mezcla.

$$\text{Gramos de sulfato de bario en 100 g de mezcla: } \underline{\quad 59,37 \quad} \text{ g}$$

16. Balancea las siguientes ecuaciones químicas: (*Puntaje total sugerido: 5,25 puntos; 0,75 puntos por cada respuesta correcta*)





17. Completa las siguientes reacciones con los productos faltantes: *(Puntaje total sugerido: 2,25 puntos; 0,75 puntos por cada respuesta correcta)*



18. Un compuesto cuya masa molar es aproximadamente 42 g/mol tiene la fórmula mínima CH_2 . De acuerdo con estos datos, ¿cuál es su fórmula molecular? *(Puntaje sugerido: 3 puntos)*

- (a) CH_2 (b) C_2H_6 (c) C_3H_6 (d) C_2H_2 (e) C_2H_4

19. Un compuesto de 2,63 g de un óxido de cromo contiene 1,37 g de cromo. La fórmula mínima del compuesto es: *(Puntaje sugerido: 4 puntos)*

- (a) CrO (b) Cr_2O_3 (c) CrO_3 (d) Cr_2O_6

20. Se cuenta con un compuesto formado únicamente por cobalto, hierro y oxígeno, cuya masa molar es 234,62 g/mol. Si 2 g de dicho compuesto contienen 0,502 g de cobalto y 0,017 moles de átomos de hierro, determina su fórmula molecular. *(Puntaje sugerido: 8 puntos)*

En 2 g de compuesto tenemos:

0,502 g de Co, que equivalen a $8,52 \times 10^{-3}$ moles de Co.

0,949 g de Fe, que equivalente a 0,017 moles de Fe.

Y por diferencia, obtenemos que hay 0,549 g de O, que equivalen a 0,034 moles de O.

Luego, relacionamos los números de moles de todos los elementos con los del cobalto:

$$n_{\text{Co}} / n_{\text{Co}} = 1 ; n_{\text{Fe}} / n_{\text{Co}} = 2 ; n_{\text{O}} / n_{\text{Co}} = 4$$

Lo que nos da un compuesto con la siguiente estequiometría: CoFe_2O_4 . Luego, la masa de 1 mol de este compuesto nos da justamente 234,62 g/mol. Entonces la fórmula hallada es directamente la fórmula molecular.

Fórmula molecular = $\underline{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$

21. ¿Qué volumen ocupa un gas a 980 mmHg si cuando se comprime el recipiente que lo contiene hasta 860 cm^3 dicho gas ejerce una presión de 1,8 atm? La temperatura se mantiene constante durante el proceso. *(Puntaje sugerido: 4 puntos)*

- (a) 1,55 L (b) 1,58 cm^3 (c) 1,2 cm^3 (d) 1,2 L (e) 616 cm^3

22. Se tiene una muestra de gas cuya masa es de 0,5280 g en un recipiente cuyo volumen es de 500 mL. A 75 °C la presión del gas contenido en el recipiente es de $1,98 \times 10^4$ Pa. Determina la masa molar del gas.

(Puntaje sugerido: 9 puntos)

Primero calculemos los moles del gas. Para ello debemos expresar a la temperatura en K, a la presión en atmósferas y al volumen en litros:

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{0,196 \text{ atm} \times 0,5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 348,15 \text{ K}} = 3,43 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Luego, como $m = 0,5280$ g, por lo tanto $M_r = m / n = 0,5280 \text{ g} / 3,43 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Masa molar del gas = 153,936 g/mol

23. Se dispone de 4,88 g de un gas cuya identidad es SO_2 ó SO_3 . Para resolver la duda, se introduce dicha masa gaseosa en un recipiente de 1 L, observando que la presión que ejerce a 27 °C es de 1,5 atm. ¿De qué gas se trata? Muestra tu razonamiento realizando los cálculos en el recuadro correspondiente.

(Puntaje sugerido: 8 puntos)

Al igual que el ítem anterior, primero calculemos los moles del gas:

$$P \times V = n \times R \times T \Rightarrow n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{1,5 \text{ atm} \times 1 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}} \times 300,15 \text{ K}} = 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Luego, como $m = 4,88$ g, por lo tanto $M_r = m / n = 4,88 \text{ g} / 6,09 \times 10^{-2} \text{ mol} = 80,131 \text{ g/mol}$.

Para saber de cuál molécula se trata, tenemos que calcular los M_r del SO_2 y del SO_3 . Se obtiene que $M_r \text{ SO}_2 = 64,0638 \text{ g/mol}$ y $M_r \text{ SO}_3 = 80,0632 \text{ g/mol}$. Entonces, como el M_r hallado es similar al del SO_3 , ésta es la identidad del gas desconocido.

Identidad del gas = SO₃

29ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE AGOSTO DE 2019
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 1

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.
 $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $0 \text{ }^\circ\text{C} \equiv 273 \text{ K}$.

Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúá con el siguiente**.

Notas de corrección:

Los puntos de los cálculos se asignan a cada cálculo individual. Si el/la estudiante realiza un cálculo correcto con un número incorrecto obtenido de un paso anterior, el cálculo se considera correcto. **No penalizar dos veces por el mismo error.**

En ningún caso el puntaje asignado a un ítem podrá ser menor a los 0 puntos.

Ejercicio 1 (30 puntos)

La pólvora es un explosivo formado por azufre, carbón, y nitratos de metales alcalinos (MNO_3) o alcalino-térreos ($\text{M}(\text{NO}_3)_2$). Su origen se remonta al siglo IX en China, y con el correr de los siglos se han desarrollado distintas formulaciones. Cuando reacciona libera grandes cantidades de calor y de gas; a estas características se debe su comportamiento explosivo.

a) El análisis elemental de 1,073 g de una muestra del nitrato de un metal alcalino MNO_3 utilizado para elaborar pólvora arrojó los siguientes resultados expresados en porcentaje en masa: 8,3 % de impurezas, 12,7 % de N, 43,6 % de O, y 35,5 % del metal. ¿De qué metal se trata?

Impurezas $\rightarrow 0,089 \text{ g}$

N $\rightarrow 0,136 \text{ g} \equiv 9,71 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($M_r = 14,01 \text{ g mol}^{-1}$) 1 punto

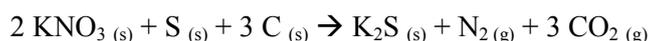
O $\rightarrow 0,468 \text{ g} \equiv 0,0293 \text{ mol}$ ($M_r = 16,00 \text{ g mol}^{-1}$) 1 punto

Metal $\rightarrow 0,381 \text{ g} \equiv 9,71 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (5 puntos) $\rightarrow M_r(\text{metal}) = 0,381 \text{ g} / 9,71 \times 10^{-3} \text{ mol} = 39,2 \text{ g mol}^{-1}$
1 punto

Se trata del potasio (K) 2 puntos

10 puntos totales

b) La reacción química que representa la explosión de la pólvora es compleja. Una estequiometría posible es la siguiente:



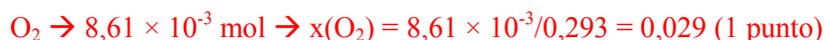
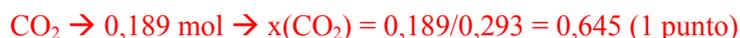
Para estudiar el poder explosivo de la pólvora se introdujeron en un recipiente metálico de 1 L de capacidad que contenía aire (21 % O₂, 79 % N₂ en volumen) a 1 atm y 25 °C, 20,23 g de pólvora de composición en masa: 75 % KNO₃, 15% C, y 10 % S. Calcular las fracciones molares de todos los gases presentes en el sistema después de la explosión, considerando que la reacción es completa.

Tomando $P = 1 \text{ atm}$, $V = 1 \text{ L}$, $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y $T = 298 \text{ K}$, se tiene $n = 0,041 \text{ mol}$ de aire (2 puntos), lo que corresponde a $8,61 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de O₂ y $0,0324 \text{ mol}$ de N₂ (1 punto cada uno)

Por otro lado,



En base a la estequiometría y a las cantidades, se deduce que el S es el reactivo limitante (5 puntos por deducir esto) \rightarrow con un rendimiento del 100 % se obtienen $0,063 \text{ mol}$ de N₂ (1 punto) y $0,189 \text{ mol}$ de CO₂ (1 punto). Es decir que se tiene $n = 0,293$ moles totales de gases, de los cuales:



15 puntos totales

c) Después de la explosión la temperatura que alcanzan los gases en el interior del recipiente es de 1073 °C. Teniendo en cuenta que el recipiente puede soportar una presión máxima de 25 atm, ¿resiste la explosión?

Nota: si no pudiste resolver el ítem anterior, considerá que se formaron 0,2 mol de CO₂ y 0,05 mol de N₂.

Tomando $n = 0,293 \text{ mol}$, $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T = 1346 \text{ K}$ y $V = 1 \text{ L}$, se tiene $P = 32,34 \text{ atm}$, por lo que el recipiente no resiste la explosión.

5 puntos totales

Ejercicio 2 (35 puntos)

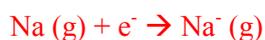
a) Los nitratos más utilizados en la elaboración de la pólvora son los de sodio, potasio, y calcio. Marcá con una X las afirmaciones que consideres correctas respecto de las propiedades de estos iones:

El orden creciente de los radios iónicos es $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$	
El orden creciente de los radios iónicos es $\text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$	
No puede establecerse con facilidad el orden exacto de los radios de los tres iones dado que	X

las tendencias al moverse en el grupo y en el período son opuestas.	
$r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+)$	X
$r(\text{Na}^+) > r(\text{K}^+)$	
$r(\text{K}^+) < r(\text{Ca}^{2+})$	
$r(\text{K}^+) > r(\text{Ca}^{2+})$	X
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

3 puntos por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos. **9 puntos totales**

b) Escribí una ecuación química que represente el proceso asociado a la afinidad electrónica del sodio.



Si no incluye o equivoca los estados de agregación, restar la mitad del puntaje.

3 puntos totales

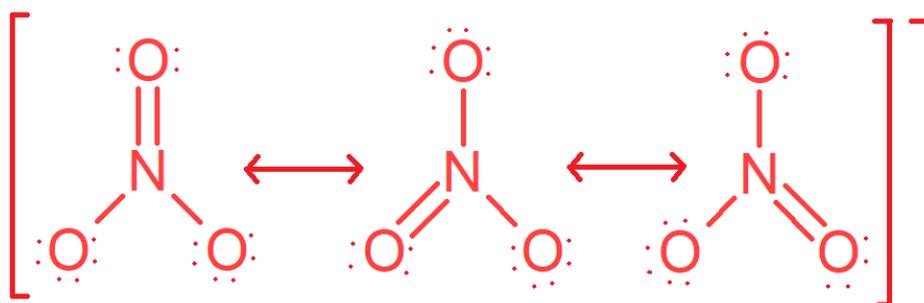
c) Escribí una ecuación química que represente el proceso asociado a la primera energía de ionización del calcio.



Si no incluye o equivoca los estados de agregación, restar la mitad del puntaje.

3 puntos totales

d) Representá la estructura de Lewis del anión nitrato (NO_3^-)



Si la cantidad de electrones totales de la molécula es incorrecta o si algún átomo no cumple la regla del octeto, la estructura se considera incorrecta.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representarlos. Se restarán 5 puntos si utiliza símbolos distintos para distintos electrones. En la misma línea, se restarán 5 puntos si la estructura incluye alguna unión “dativa”.

La estructura completa incluye las tres formas de resonancia. Se restarán 5 puntos por cada estructura de resonancia faltante.

El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos.

No se penalizará si no usa corchetes para encerrar la estructura, ni tampoco se penalizará si no pone la carga total del ion.

15 puntos totales

e) Marcá con una X la afirmación que consideres correcta respecto de las propiedades del N y del O:

El átomo de O es más grande que el átomo de N porque tiene más electrones.	
El átomo de O es más grande que el átomo de N porque sus electrones de valencia perciben una carga nuclear efectiva menor.	
El átomo de O es más chico que el átomo de N porque es más electronegativo.	
El átomo de O es más chico que el átomo de N porque sus electrones de valencia perciben una carga nuclear efectiva mayor.	X
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

5 puntos totales

Ejercicio 3 (35 puntos)

Un tipo de explosivo muy utilizado en los fuegos artificiales consiste en mezclas de un elemento metálico en forma de polvo finamente dividido con sales que aportan oxígeno.

a) Entre estos explosivos se encuentra la mezcla de nitrato de potasio con magnesio. Uno de los productos de la explosión es el óxido de potasio. ¿Cuál es la fórmula de este óxido? ¿Es un compuesto predominantemente iónico o predominantemente covalente? ¿Se trata de un óxido ácido o básico? Escribí la ecuación química balanceada que representa la reacción de este óxido con agua.

K_2O , compuesto predominantemente iónico, óxido básico. (2 puntos por cada respuesta)

$K_2O (s) + H_2O (l) \rightarrow 2 KOH (ac)$ (4 puntos; restar dos puntos si olvida o equivoca algún estado de agregación). También se considera válido si escribe los productos en su forma iónica.

10 puntos totales

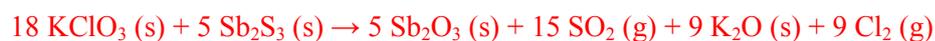
b) Otra mezcla muy empleada es la de perclorato de potasio ($KClO_4$) con aluminio. El anión perclorato proviene del ácido perclórico, el cual puede obtenerse a partir de la reacción de un óxido de cloro (VII) que es líquido a temperatura ambiente, con agua. ¿Cuál es la fórmula de este óxido? ¿Es un compuesto predominantemente iónico o predominantemente covalente? ¿Se trata de un óxido ácido o básico? Escribí la ecuación química balanceada que representa la reacción de este óxido con agua.

Cl_2O_7 , compuesto predominantemente covalente, óxido ácido. (2 puntos por cada respuesta)

$\text{Cl}_2\text{O}_7 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow 2 \text{HClO}_4 (\text{ac})$ (4 puntos; restar dos puntos si olvida o equivoca algún estado de agregación) También se considera válido si escribe los productos en su forma iónica.

10 puntos totales

c) La mezcla de trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y clorato de potasio (KClO_3) también ha sido ampliamente utilizada en fuegos artificiales. La reacción química entre estos dos compuestos genera Sb_2O_3 , SO_2 , K_2O , y Cl_2 . Escribí una ecuación química balanceada que represente esta reacción, considerando que todos los compuestos son sólidos, salvo el Cl_2 y el SO_2 que son gases.

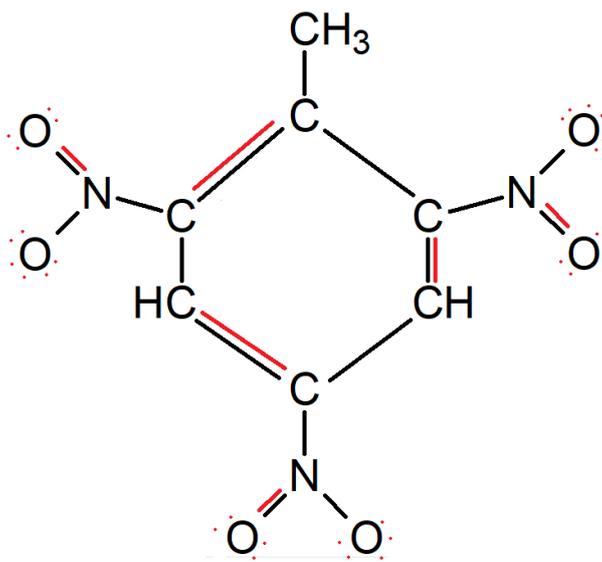


10 puntos totales (El balanceo está correcto o incorrecto; no se asignan puntajes parciales por “compuestos bien balanceados”. Restar dos puntos por cada estado de agregación olvidado o equivocado. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos).

d) El trinitrotolueno (TNT) es otro compuesto explosivo muy utilizado. Su fórmula molecular es $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$. Completá la estructura de Lewis que se presenta a continuación, agregando la cantidad de pares de electrones libres y de enlaces múltiples que consideres necesarios. “ CH_3 ” se refiere a un carbono enlazado por enlaces simples a tres átomos de hidrógeno, mientras que “ CH ” se refiere a un carbono enlazado por enlace simple a un átomo de hidrógeno.

Ayuda: contá la cantidad total de electrones de valencia de los átomos que conforman la molécula; el total de esos electrones debe estar presente en la estructura.

Nota: este compuesto tiene numerosas estructuras de resonancia posibles. Cualquiera de las estructuras correctas que elijas representar se tomará como válida.



Se presenta sólo una estructura de resonancia; cualquier otra que sea correcta se considera válida. El puntaje es todo o nada. **5 puntos totales.**

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE AGOSTO DE 2019
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVELES 2 y 2-BIS
RESPUESTAS

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 (40 Puntos)

Justifica los siguientes hechos experimentales de manera clara y breve:

(a) El proceso de hidratación de iones ($X^-(g) \rightarrow X^-(ac)$) es exotérmico.

(8 Puntos) La hidratación de un ión es un proceso que libera energía debido a que el cambio energético asociado a la reacción esencialmente consiste en la formación de interacciones intermoleculares de tipo Ion-dipolo con el agua. Dichas interacciones estabilizan al sistema, y generan que la energía del producto se encuentre por debajo de la del reactivo.

(b) Si un sistema gaseoso obedece la ecuación de estado $p(\bar{V} - b) = RT$, (con $b > 0$) su presión será siempre mayor a la presión de un gas ideal en idénticas condiciones de volumen, temperatura y número de moles.

(8 Puntos) Esta ecuación de estado corresponde a la de un “gas de esferas rígidas”. El término b da cuenta del volumen real que poseen las moléculas/átomos en sistema gaseoso que disminuye el volumen total, y consecuentemente aumenta la presión. En ecuaciones, puede demostrarse fácilmente del siguiente modo:

$$p = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} > \frac{RT}{\bar{V}} = p^{ideal}$$

(c) En el sistema sólido NaF, las interacciones entre Na^+ y F^- son esencialmente iónicas. Dicho sistema presenta muy baja covalencia.

(8 Puntos) Para que un sólido iónico presente elevada covalencia en su estructura se necesita que el mismo esté formado por aniones polarizables y cationes polarizantes. En el caso del NaF se espera una covalencia muy baja debido a que la especie está formada por el catión Na^+ que

resulta poco polarizante (baja carga y radio elevado) y el anión F^- poco polarizable (baja carga y radio pequeño).

(d) La energía de ionización de los metales alcalinos disminuye al bajar en el grupo.

(8 Puntos) La energía de ionización es la energía necesaria para sustraer un electrón de un átomo en fase gaseosa, generando el catión correspondiente: $A(g) \rightarrow A^+(g) + e^-$

Este proceso es endotérmico porque requiere romper interacciones electrón-núcleo. Al bajar en un grupo dentro de la tabla periódica, se espera que el proceso de ionización resulte cada vez menos costoso energéticamente porque los electrones sustraídos pertenecen a capas cada vez más externas y poseen un núcleo cada vez más apantallado, lo que resulta en interacciones electrón-núcleo cada vez más débiles lo que facilita su sustracción.

(e) El radio del ión $X^-(g)$ es mayor que el del átomo $X(g)$.

(8 Puntos) Al agregar un electrón a un átomo los radios aumentan. Esto se debe a dos factores fundamentalmente:

- 1- Al haber más electrones en el átomo aumentan las repulsiones interelectrónicas, por lo que en promedio la nube electrónica se expande.
- 2- Disminuye la carga nuclear efectiva que perciben los electrones, lo cual genera interacciones más débiles electrón-núcleo y consecuentemente la nube electrónica se expande.

Si el estudiante responde alguna de estas opciones otorgarle el puntaje total.

Ejercicio 2 (40 Puntos)

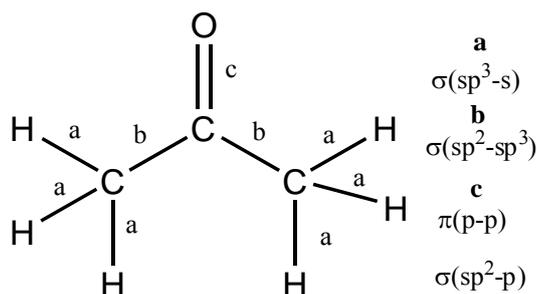
Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría de enlace que se indica en cada caso:

(a) Dicianógeno (N_2C_2) empleando estructuras de Lewis. **Nota:** En esta molécula, la conectividad es N-C-C-N.



(5 Puntos)

(b) Propanona empleando Teoría de Enlace de Valencia.



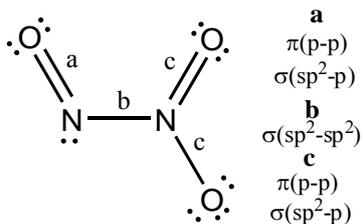
(5 Puntos)

(c) C_2^{2-} empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



(5 Puntos. 2 punto Lewis y 3 puntos TeV)

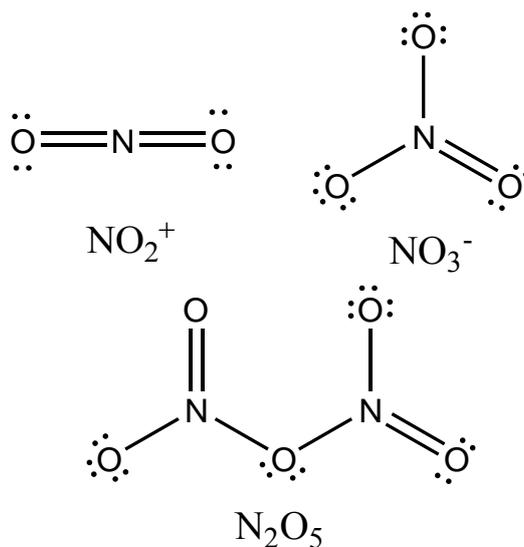
(d) N_2O_3 empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



+ resonantes

(10 Puntos. 5 puntos Lewis y 5 puntos TeV)

(e) En fase sólida, el N_2O_5 es un sólido iónico formado por los iones $[\text{NO}_2]^+[\text{NO}_3]^-$. Dicho sólido sublima a temperaturas altas y presiones bajas y en fase gaseosa se presenta como moléculas de N_2O_5 , en la cual una de las conectividades es del tipo N-O-N. Describe la estructura electrónica de NO_2^+ , NO_3^- y $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ empleando estructuras de Lewis.



+ resonantes en los casos de NO_3^- y N_2O_5

15 Puntos. 5 puntos la Lewis de NO_2^+ , 5 puntos la Lewis de NO_3^- y 10 puntos la Lewis de $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$

Recordatorio: Describir la estructura electrónica de una molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia implica determinar la cantidad y el tipo de enlaces químicos presentes en el sistema y también describir qué orbitales atómicos forman los mismos.

Ejercicio 3 (20 Puntos)

El proceso de ósmosis inversa permite desalinizar agua salada (por ejemplo agua de mar). Para ello es necesario aplicar a la solución salina una presión superior a su presión osmótica. De esta forma el solvente es obligado a fluir desde la solución salina al compartimento del solvente puro.

Teniendo en cuenta que la composición promedio del agua de mar es $[\text{Cl}^-] = 0,546 \text{ M}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 0,053 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,028\text{M}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0,010 \text{ M}$; $[\text{K}^+] = 0,010 \text{ M}$; $[\text{Na}^+] = x \text{ M}$ y que la temperatura de trabajo es 25°C , determina:

- (a) ¿Cuál es la concentración de Na^+ en el agua de mar? Asume que el agua analizada no presenta otros iones que los descriptos en el enunciado. **Ayuda:** Recuerda que la solución debe ser electroneutra; esto es, la cantidad de cargas negativas deben estar compensadas por las positivas.

Teniendo en cuenta que la solución debe ser electroneutra, puede plantearse la siguiente ecuación para hallar la concentración incógnita:

Concentración de cargas positivas = concentración de cargas negativas

$$[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}] = 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+]$$

$$0,546M + 2 \times 0,028M = 2 \times 0,053M + 2 \times 0,01M + 0,01M + x$$

$$x = 0,466M = [Na^+]$$

10 Puntos

- (b) ¿Cuál es la presión mínima que debe aplicarse a una muestra de agua de mar confinada por una membrana semipermeable al agua, para que pueda producirse el fenómeno de ósmosis inversa? **Nota:** En caso de que no hayas podido calcular el ítem (a), supone que $[Na^+] = 0,45 M$

La presión osmótica total de la solución puede calcularse como la suma de las presiones osmóticas generadas por cada ion, por lo que

$$\pi^{Total} = \pi^{Cl^-} + \pi^{SO_4^{2-}} + \pi^{Mg^{2+}} + \pi^{Ca^{2+}} + \pi^{K^+} + \pi^{Na^+}$$

$$\pi^{Total} = \{[Cl^-] + [SO_4^{2-}] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+]\}RT$$

$$\pi^{Total} = 27,21 atm$$

Para producir el fenómeno de ósmosis inversa, se necesita aplicar una presión de al menos 27,21 atm.

10 Puntos

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE AGOSTO DE 2019
CERTAMEN INTERCOLEGIAL RESPUESTAS – NIVEL 3

(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (30 Puntos).

(a) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

Indica si las siguientes afirmaciones basadas en el diagrama son Correctas (C) o Incorrectas (I). Escribe la letra C o I en los correspondientes recuadros.

(i) La conformación **anti** ($\theta = 180^\circ$) tiene una energía de $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por que los grupos metilos están en posición antiperiplanar.

C

(ii) La conformación **eclipsada** ($\theta = 0^\circ$) tiene la mayor energía de todos los conformeros por que los grupos metilos están muy próximos entre ellos y se repelen.

C

(iii) La conformación **oblicua** ($\theta = 60^\circ$) muestra una energía de $3,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ por que los grupos metilos no interaccionan entre ellos y no se repelen.

I

(iv) La conformación **anti** ($\theta = 180^\circ$) posee la menor energía de todos los conformeros por que los hidrógenos presentan interacción estérica.

I

(v) Las conformaciones **anti** ($\theta = 180^\circ$) y **oblicua** ($\theta = 60^\circ$) son las más favorecidas y las más estables.

C

(b) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

En base a los datos de las energías de tensión informados en la tabla, indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) escribiendo las letras C o I en los correspondientes recuadros.

(i) El **ciclopropano** presenta la mayor energía debido a que los ángulos de enlace son de 60° .

C

(ii) El ciclohexano carece de tensión por que los ángulos de enlace son de $109,5^\circ$.

C

(iii) Debido a que el ángulo de enlace del ciclobutano es de 88° , los orbitales sp^3 de los átomos de carbono no se solapan eficientemente y la energía de tensión es de $24,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

C

(iv) Dado que el ciclopentano es plano y los ángulos de enlace son de 108° , la energía de tensión es pequeña.

I

(v) La energía de tensión de anillo es la energía que se libera cuando se quema un cicloalcano en presencia de oxígeno.

C

(c) Puntaje sugerido: 10 Puntos, 2 puntos por cada respuesta correcta.

A partir del esquema se generaron una serie de afirmaciones. Indicar si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) y escribe las letras C o I en los correspondientes recuadros.

(i) El conformero más estable es **A**.

C

(ii) El conformero **A** no presenta interacciones 1,3-diaxial.

C

(iii) La diferencia de energía entre **A** y **B** se debe a la posición diaxial de los grupos metilos en el conformero **B**.

C

(iv) El conformero **A** es el menos estable por que la diferencia de energía es positiva.

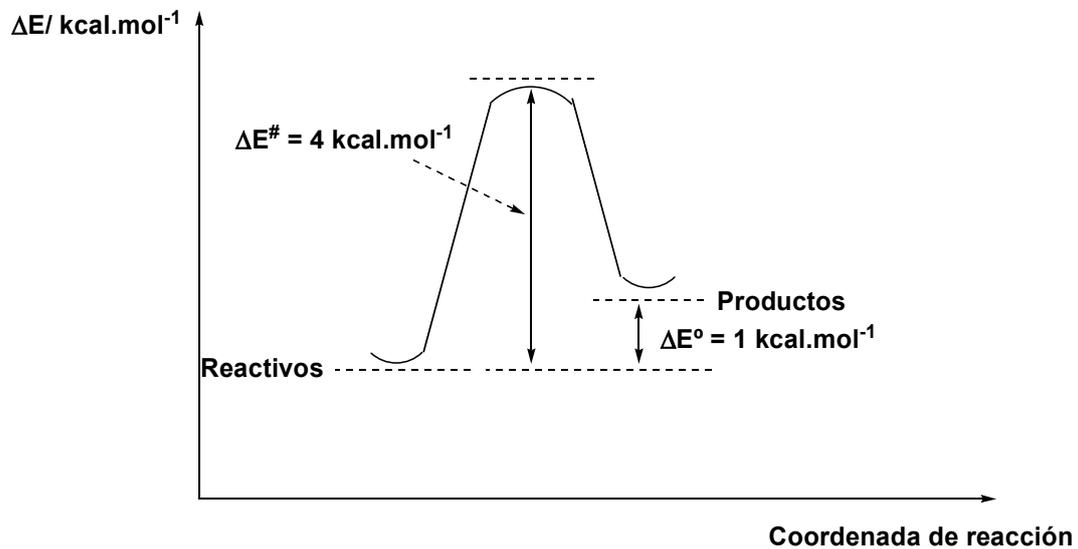
I

(v) El conformero **B** es más estable por que los metilos se disponen en posición axial.

I

EJERCICIO 2. (36 Puntos)

(a) (i) Puntaje sugerido: 5 Puntos. Si el estudiante no indica los valores de las energías, restar 1 punto por cada valor.



(ii) La reacción de abstracción de hidrógeno, ¿es un proceso endergónico o exergónico? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **Puntaje sugerido: 3 Puntos.**

endergónico

exergónico

(iii) **Puntaje sugerido: 10 Puntos, que incluye: escribir ecuación de Arrhenius, mostrar razonamiento e indicar las unidades de la constante de velocidad. Restar 3 puntos si el estudiante no indica las unidades de la constante.**

Cálculos Dada la ecuación de Arrhenius y aplicando logaritmo neperiano, se obtiene:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{\Delta E^\ddagger}{R.T} \quad \Rightarrow \quad \ln(k) = 25,33 - \left(\frac{4000 \text{ cal.mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}} \right)$$

\uparrow 25,33 \uparrow 1,987 cal.mol⁻¹.K⁻¹ \uparrow 300 K

$$\ln(k) = 25,33 - 6,71 = 18,62$$

luego,

$$k = e^{18,62} \Rightarrow k = 1,22 \times 10^8$$

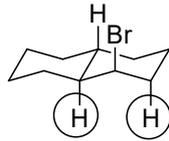
Debido a que el proceso de abstracción de un hidrógeno del metano por el átomo de cloro es la etapa elemental del mecanismo de la reacción, las unidades de la constante es $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$$k = 1,22 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

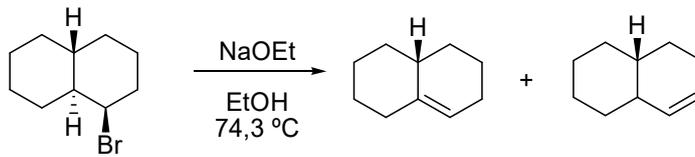
(b) **Puntaje sugerido: 5 Puntos, 2,5 puntos por cada estructura del producto correcta.**



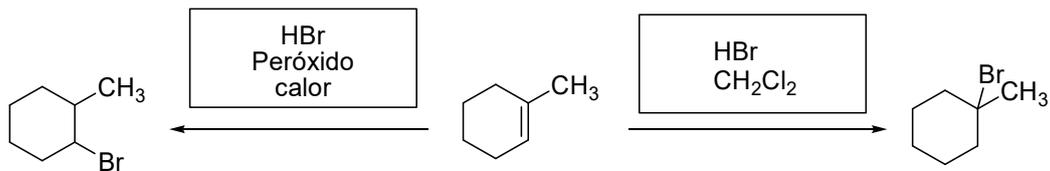
Dibujando la conformación del halogenuro de alquilo, se observa inmediatamente cuántos productos se forman.



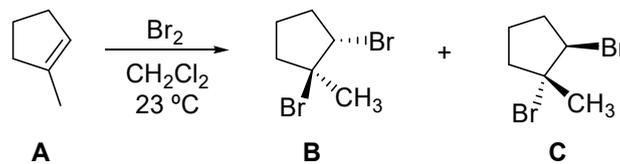
Dado que son dos los hidrógenos antiperiplanares al halogenuro, dos serán los productos insaturados.

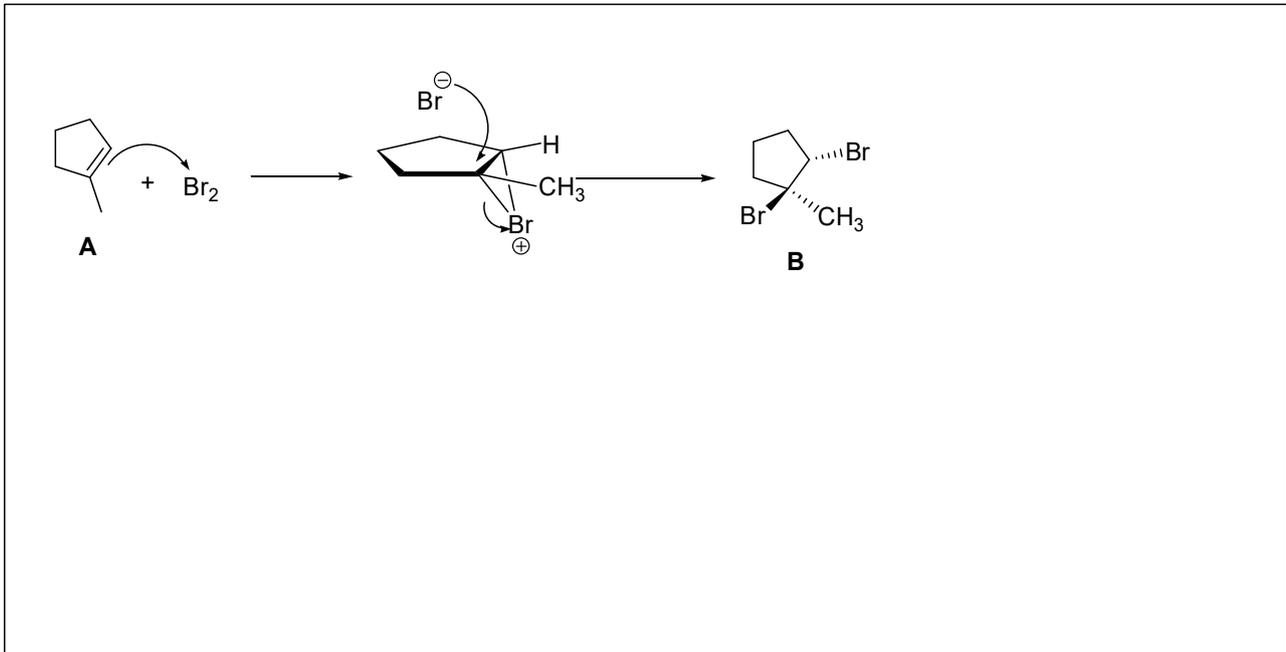


(c) Puntaje sugerido: 5 Puntos, 2,5 puntos por cada reactivo correcto.



(d) Puntaje sugerido: 8 Puntos.





EJERCICIO 3. (34 puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos

Se tiene una solución de ácido láctico cuyo pH es 2,52. Esto quiere decir que la concentración de protones en solución es $[H^+] = 3,02 \times 10^{-3}$ M.

Luego, el siguiente equilibrio está establecido en solución acuosa:



Como la única especie ácida que se agregó al medio es el ácido láctico, entonces en el equilibrio se cumple que $[Lac^-] = [H^+] = 3,02 \times 10^{-3}$ M. Reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio K_a del ácido láctico, es posible conocer $[HLac]$ en el equilibrio. Y luego, $[HLac]_{analítica} = [HLac]_{eq} + [Lac^-]_{eq}$.

$$K_a = \frac{[H^+][Lac^-]}{[HLac]} = \frac{[H^+]^2}{[HLac]} = \frac{(3,02 \times 10^{-3})^2}{[HLac]} = 1,41 \times 10^{-4}$$

Despejando, se obtiene que $[HLac] = 6,47 \times 10^{-2}$ M

Luego, $[HLac]_{analítica} = [HLac]_{eq} + [Lac^-]_{eq} = 6,47 \times 10^{-2}$ M + $3,02 \times 10^{-3}$ M

$$[HLac]_{analítica} = 6,77 \times 10^{-2}$$
 M

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

Primero es necesario conocer la concentración analítica de ácido láctico en la solución diluida. Es posible obtenerla a partir de la siguiente expresión:



$$[HLac]_{analítica, dil} = \frac{[HLac]_{analítica} \times V_{HLac}}{V_{final}} = \frac{0,09 M \times 25 mL}{100 mL} = 2,25 \times 10^{-2} M$$

Luego, al igual que en el ítem anterior, el equilibrio ácido-base establecido es el siguiente:



Por lo que aquí también se cumple que $[Lac^{-}] = [H^{+}]$.

Entonces, como $[HLac]_{analítica, dil} = 2,25 \times 10^{-2} M = [HLac] + [Lac^{-}]$, se cumple que $[HLac] = 2,25 \times 10^{-2} M - [Lac^{-}] = 2,25 \times 10^{-2} M - [H^{+}]$.

Reemplazando en la expresión de la constante de equilibrio K_a del ácido láctico, es posible conocer $[H^{+}]$ en el equilibrio y, luego, $[HLac]$ y $[Lac^{-}]$ que son las concentraciones pedidas:

$$K_a = \frac{[H^{+}][Lac^{-}]}{[HLac]} = \frac{[H^{+}]^2}{2,25 \times 10^{-2} - [H^{+}]} = 1,41 \times 10^{-4}$$

Se trata de una expresión cuadrática en $[H^{+}]$. Al resolverla, se obtiene que $[H^{+}] = 1,71 \times 10^{-3} M$.

Luego, $[Lac^{-}] = 1,71 \times 10^{-3} M$ y $[HLac] = 2,25 \times 10^{-2} M - 1,71 \times 10^{-3} M$. Por lo tanto $[HLac] = 2,08 \times 10^{-2} M$.

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

i- El pH de una solución de ácido láctico de 0,05 M es mayor que el de una solución de HCl de idéntica concentración.

V

ii- El pH de la una solución de ácido láctico $1 \times 10^{-5} M$ es igual a 5.

V

iii- Si se diluye una solución de ácido láctico de una dada concentración, la fracción de lactato en el equilibrio, definida como $[Lac^{-}] / [HLac]_{analítica}$, también disminuye.

F

iv- En una solución 0,05 M en ácido láctico y 0,05 M en HCl, el grado de disociación del ácido láctico es idéntico al observado en una solución 0,05 M en ácido láctico únicamente

F

v- En una solución 0,05 M de ácido láctico, la concentración de lactato en el equilibrio será despreciable frente a la de ácido láctico.

F

(d) Puntaje parcial del ítem: 10 puntos (2 puntos el sub-ítem i- y 8 puntos el sub-ítem ii-)

i- La reacción que ocurre durante la titulación ácido-base es la siguiente:



Cuando se agregaron 7,35 mL de la solución de NaOH se alcanzó el punto final de la titulación. Ahí se cumple que el número de moles de HLac son idénticos a los de NaOH agregados, es decir, se cumple la siguiente expresión:

$$[HLac] \times V_{HLac} = [NaOH] \times V_{NaOH}$$

Es decir:



$$\frac{[HLac]}{[NaOH]} = \frac{V_{NaOH}}{V_{HLac}} = \frac{7,35 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}}$$

Obtenido de esta manera que $[HLac] / [NaOH] = 0,735$.

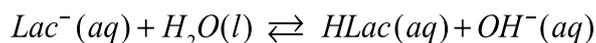
ii- Cuando se agregaron 7,35 mL de la solución valorada de NaOH, entonces el volumen total dentro del erlenmeyer en el punto final de la titulación es $V_{NaOH} + V_{HLac} = 7,35 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL} = 17,35 \text{ mL}$.

Además, se sabe que el pH en el punto final es 8,56, es decir, $[H^+] = 2,75 \times 10^{-9} \text{ M}$ y $[OH^-] = 3,64 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Luego, cuando se agregaron los 7,35 mL de la solución de NaOH, la reacción de titulación es completa:



y no quedan ni protones provenientes del HLac ni oxhidrilos provenientes del NaOH, en exceso. Entonces, el pH en ese punto estará dado por la hidrólisis del lactato:



Con una $K_b = K_w / K_a = 7,09 \times 10^{-11}$.

Esto quiere decir que $[HLac] = [OH^-] = 3,64 \times 10^{-6} \text{ M}$. Podemos escribir a la expresión para K_b del lactato, y a partir de ella determinar la concentración de lactato en el equilibrio:

$$K_b = \frac{[HLac][OH^-]}{[Lac^-]} = \frac{[OH^-]^2}{[Lac^-]_{total} - [OH^-]} = \frac{(3,64 \times 10^{-6})^2}{[Lac^-]_{total}} = 7,09 \times 10^{-11}$$

En la expresión anterior se despreció $[OH^-]$ frente a $[Lac^-]_{total}$ ya que la K_b es muy chica y, además, se conoce que $[HLac]$ en el equilibrio es del orden de 10^{-6} M . Todo esto indica que la hidrólisis del lactato es despreciable. Despejando se obtiene que en el punto final, $[Lac^-] = [Lac^-]_{total} = 0,187 \text{ M}$. Se verifica de esta manera que la concentración de ácido láctico es efectivamente despreciable frente a la del lactato.

Ahora bien, la concentración de lactato hallada corresponde a la del punto final de la titulación ácido-base, donde el volumen total es 17,35 mL. En el enunciado nos piden calcular la concentración de ácido láctico total en la solución original, es decir, en un volumen de 10,00 mL. El número de moles de lactato en el punto final corresponde al número de moles de ácido láctico en la solución original. Pero dado que se efectuó una dilución hasta el punto final, hay que aplicar el factor de concentración para poder averiguarla la concentración de ácido láctico en la solución original:

$$[HLac]_{original} = \frac{[Lac^-]_{punto\ final} \times V_{punto\ final}}{V_{HLac}} = \frac{0,187 \text{ M} \times 17,35 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}}$$

Se obtiene que $[HLac]_{original} = 0,324 \text{ M}$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos

Primero calculemos las concentraciones de ácido láctico total y de NaOH total, corregidas por la dilución efectuada al mezclar:

$$[HLac]_{total,dil} = \frac{[HLac]_{inicial} \times V_{HLac}}{V_{final}} = \frac{0,100 M \times 25 mL}{60 mL} = 4,17 \times 10^{-2} M$$

$$[NaOH]_{total,dil} = \frac{[NaOH]_{inicial} \times V_{NaOH}}{V_{final}} = \frac{0,090 M \times 35 mL}{60 mL} = 5,25 \times 10^{-2} M$$

Se puede ver que la concentración de NaOH es mayor que la de HLac, hecho que indica que se agregó un mayor número de moles de base que los que había originalmente de ácido. Si lo pensamos como parte de una titulación ácido-base, podemos decir que estamos después del punto de equivalencia, ya que se agregó NaOH en exceso. Entonces, la solución mezcla tendrá lactato de sodio (donde el lactato es una base muy débil) en una concentración $4,17 \times 10^{-2} M$ y también NaOH, con una concentración $5,25 \times 10^{-2} M - 4,17 \times 10^{-2} M$. Es decir, la concentración de OH^- en exceso será $1,08 \times 10^{-2} M$. La hidrólisis del ion lactato en agua ya es despreciable de por sí, y lo será más aún en una solución con esta concentración de oxhidrilos. Por lo tanto, la única contribución a los oxhidrilos del medio vendrá del exceso de NaOH agregado, es decir, $[OH^-] = 1,08 \times 10^{-2} M$.

Reemplazando en la expresión de K_b , es posible obtener $[HLac]$, ya que a ese pH dijimos que el lactato no hidroliza y su concentración en el equilibrio será $4,17 \times 10^{-2} M$.

$$K_b = \frac{[HLac][OH^-]}{[Lac^-]} = \frac{1,08 \times 10^{-2} \times [HLac]}{4,17 \times 10^{-2}} = 7,09 \times 10^{-11}$$

Despejando se obtiene que $[HLac] = 2,74 \times 10^{-10} M$.

(f) Puntaje parcial del ítem: 4 puntos (2 puntos por cada respuesta correcta)

i- En una solución de lactato de sodio de concentración 0,08 M, la concentración de lactato en el equilibrio será aproximadamente 0,08 M.

ii- La concentración de OH^- en una solución de lactato de sodio 0,08 M será mayor que la observada en una solución de NH_3 0,08 M ($pK_b NH_3 = 4,75$).

iii- El pH de una solución que es 0,08 M en lactato de sodio y 0,01 M en NaOH será aproximadamente de 12.

iv- Si a una solución de lactato de sodio 0,100 M se le agrega igual volumen de una solución de HCl 0,100 M, el pH de la solución resultante será 7.

X
X