

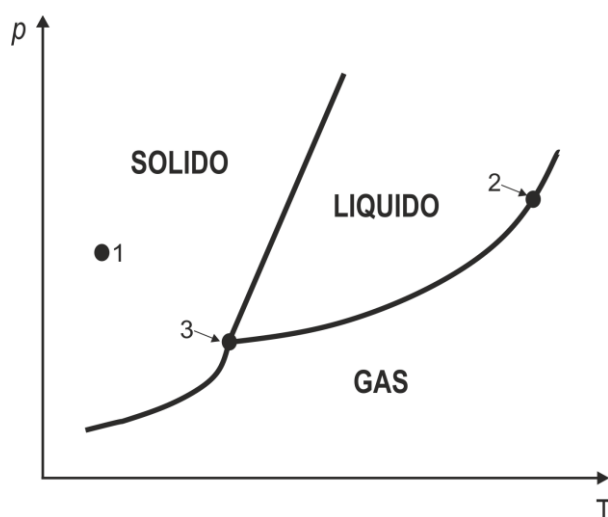


Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus razonamientos en los recuadros.

Ejercicio 1: Diagramas de Fases (30 Puntos, 79 Marcas)

Los Diagramas de Fases, son gráficos de p vs T en los que se representan las regiones de estabilidad termodinámica de las diferentes fases que posee una sustancia pura. Experimentalmente, pueden construirse colocando en un sistema cerrado una cierta cantidad de sustancia y sometiendo el sistema a diferentes condiciones de presión y temperatura, explorando de ese modo las transiciones de fase que sufre la muestra a lo largo del proceso.

Supongamos una sustancia **A** hipotética que posee únicamente 3 fases en todo el rango de (p, T) : una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. El diagrama de fases para **A** luce así:



Vamos a ejemplificar cómo se interpreta este diagrama analizando 3 puntos seleccionados que fueron marcados en el mismo:

1. En las condiciones de p y T del punto **1** la única fase termodinámicamente estable para la sustancia **A** es la sólida.
2. En las condiciones de p y T del punto **2** las fases líquida y gaseosa de la sustancia **A** coexisten. Se dice que hay equilibrio entre el líquido y su vapor.
3. En las condiciones de p y T del punto **3** las fases líquida, gaseosa y sólida de la sustancia **A** coexisten. La condición de estabilidad termodinámica implica el equilibrio de las 3 fases en simultáneo. Decimos que **3** representa un “punto triple” del diagrama de fases de **A**.

Ahora focalicemos en los motivos moleculares por los que **A** estabiliza las diferentes fases, respondiendo algunas preguntas:



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

(a) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 1 marcado en el diagrama y se aumenta la temperatura del sistema a presión constante, ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

ii. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, lo cual dificulta a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

iii. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura disminuye la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.

iv. **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a formar las interacciones intermoleculares presentes en la fase gaseosa y favorece la transición hacia ese estado.

(b) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 2 marcado en el diagrama y se aumenta la presión a temperatura constante ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase gaseosa. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.

ii. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.

iii. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más alejadas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

- iv. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase gaseosa. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más alejadas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.
- v. Al aumentar la presión a temperatura constante se preserva la situación de equilibrio líquido-gas.

(c) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS asociado a la reacción de cambio de fase líquido \rightarrow gas? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i. $\Delta S > 0$



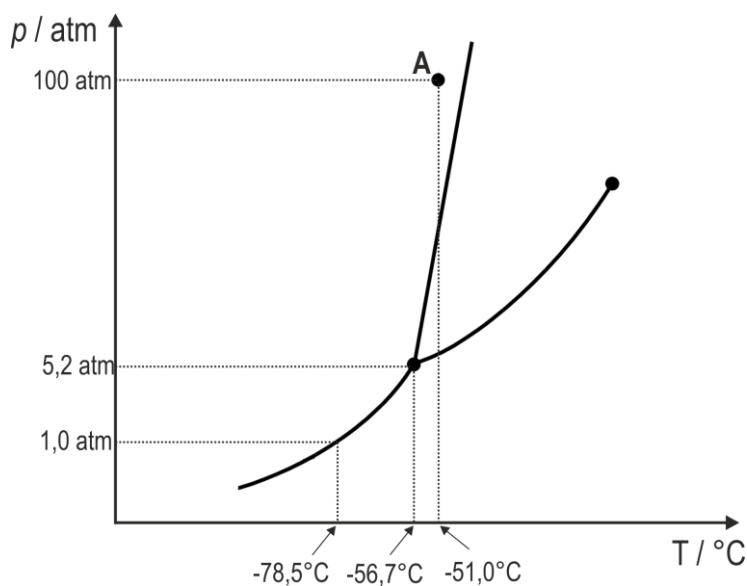
ii. $\Delta S < 0$



iii. $\Delta S \approx 0$



Se presenta a continuación el diagrama de fases para el CO_2 :



(d) ¿Cuál es el estado de agregación del CO_2 en condiciones estándar ($p = 1 \text{ atm}$ y $T = 25^\circ\text{C}$)? **5 Marcas**

Estado de agregación = GAS

(e) Indica los cambios de fase que se producen sobre una muestra de CO_2 que inicialmente se encuentra en las condiciones del punto A del diagrama, al ir disminuyendo la presión isotérmicamente hasta alcanzar la presión atmosférica. Responde empleando la jerga *Estado 1* \rightarrow *Estado 2* \rightarrow ... (por ejemplo *gas* \rightarrow *líquido*)

Sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas

5 Marcas. Respuestas parciales tendrán 0 Marcas (Sólido \rightarrow líquido por ejemplo)



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

A presión atmosférica, el CO₂ solidifica por debajo de -78,5°C. En este estado, el CO₂(s) es conocido popularmente con el nombre de “hielo seco” y es usado, por ejemplo, para mantener la temperatura del helado dentro de los recipientes en los que el mismo es vendido.

La característica notable de esta sustancia, es que al aumentar su temperatura el mismo sublima en lugar de licuar, por lo que el helado no se moja conforme el hielo seco se calienta.

(f) ¿Cómo explicas este fenómeno? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **8 Marcas**

- | | | |
|-------------|--|-------------------------------------|
| <i>i.</i> | Esto se debe a que el CO ₂ (l) no existe. | <input type="checkbox"/> |
| <i>ii.</i> | Esto se debe a que la presión del punto triple es mayor a la atmosférica. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>iii.</i> | Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco es tan rápido que el sistema pasa directamente a fase gaseosa. | <input type="checkbox"/> |
| <i>iv.</i> | Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco se produce lentamente por lo que el sistema pasa directamente a fase gaseosa. | <input type="checkbox"/> |

Las curvas que describen los equilibrios entre una fase condensada y la fase gaseosa ($S \rightleftharpoons G$ o $L \rightleftharpoons G$) pueden describirse analíticamente a través de la ecuación de Clapeyron–Clausius:

$$\ln \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{cf}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Aquí, T_1 y T_2 corresponden a dos valores diferentes de temperatura y p_{T_1} y p_{T_2} son los valores de presión que se ubican en la curva de equilibrio correspondiente para cada temperatura. Por su parte, ΔH_{cf} corresponde al cambio de Entalpía asociado al proceso de Cambio de Fase (“*cf*”) analizado.

La validez de esta ecuación requiere suponer que **a-** la fase gaseosa se comporta idealmente, **b-** el volumen de la fase condensada (sólida o líquida) es despreciable respecto al volumen de la fase gaseosa (o sea que la fase condensada es mucho más densa que la fase gaseosa), y **c-** el valor de ΔH_{cf} es independiente de la temperatura. A lo largo de este ejercicio, consideraremos válidas todas estas suposiciones.

Por su parte, los equilibrios entre fases condensadas (por ejemplo $S \rightleftharpoons L$) suelen estar definidos por rectas, cuyas pendientes adoptan un valor de $\frac{\Delta S_{cf}}{\Delta V_{cf}} = \frac{S_{fase_2} - S_{fase_1}}{V_{fase_2} - V_{fase_1}}$. Aquí, S_{fase_1} y V_{fase_1} se refieren a la entropía y al volumen ocupado por una dada fase.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

(g) Determina la entalpía de sublimación del CO₂, ΔH_{sub}(CO₂). Recuerda que se te fue provisto su diagrama de fases.

El proceso que se pide analizar es un equilibrio entre fase condensada y fase gaseosa, por lo que la ecuación a usar es CC. (3 Marcas Parciales)

Mirando el diagrama debo buscar dos puntos de la curva S-G para usar la ecuación de CC.

Usaré (-78,5°C; 1 atm) y (-56,7°C; 5,2 atm)

$$\ln \frac{5,2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = - \frac{\Delta H_{cf}}{8,314 \text{ J/K.mol}} \left(\frac{1}{(-56,7 + 273,15) \text{ K}} - \frac{1}{(-78,5 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{cf} = 26,49 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

15 Marcas Totales. 5 Marcas Parciales por usar CC, 5 Marcas por elegir bien lo dos puntos del diagrama, y 5 M por resolver y hallar ΔH

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{CO}_2) = \underline{\hspace{2cm}26,49\hspace{2cm}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(h) ¿Por qué la recta que describe el equilibrio S ⇌ L para el CO₂ posee pendiente positiva? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **8 Marcas**

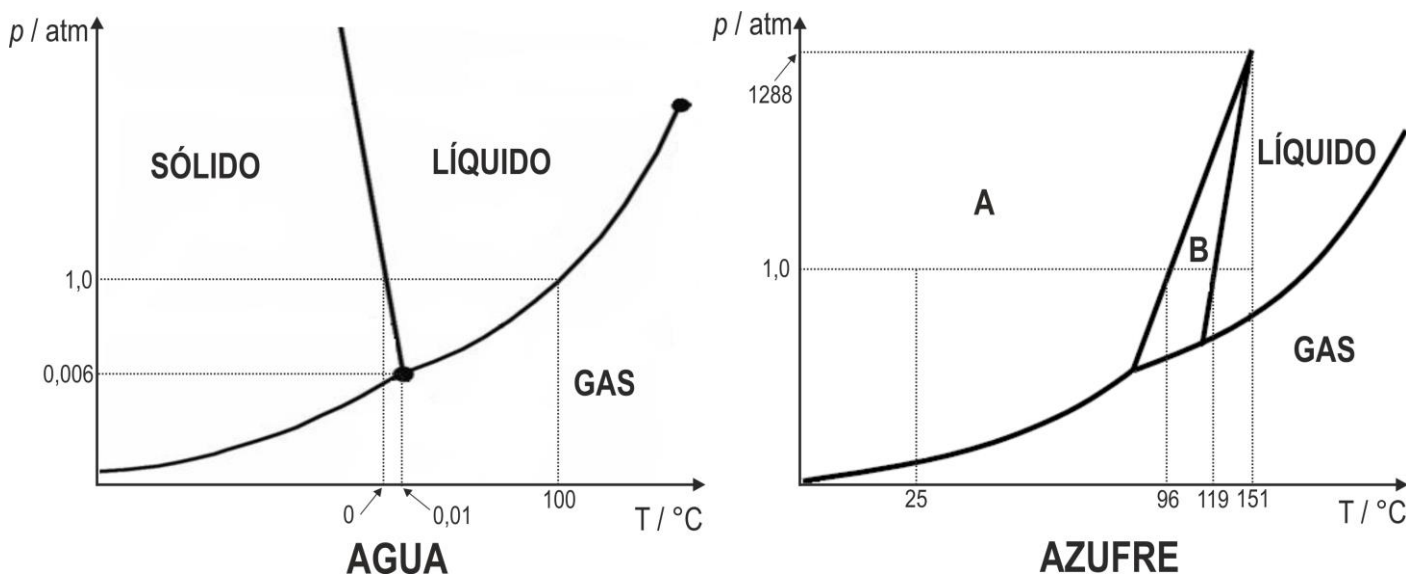
- i. Porque el sólido es más denso que el líquido y a su vez S_{sólido} < S_{líquido}.
- ii. Porque el líquido es más denso que el sólido y a su vez S_{sólido} < S_{líquido}.
- iii. Porque la transición S → L se favorece al aumentar la temperatura ya que S_{sólido} < S_{líquido}.
- iv. Porque la transición S → L se favorece al disminuir la temperatura ya que S_{sólido} < S_{líquido}.

X



29° Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

La figura que se presenta a continuación muestra los diagramas de fases para el agua (izquierda) y el azufre (derecha).



- (i) Las ollas a presión operan a 2,0 atm. ¿A qué temperatura hierve el agua dentro de las mismas? Dato: $\Delta H_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En primer lugar, el equilibrio a analizar es L-G.

Como tengo el valor de $\Delta H_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O})$, sólo necesito un punto de la curva para sacar otro empleando CC.
Usaré (100°C, 1 atm)

$$\ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = - \frac{43660 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{(100 + 273,15) \text{ K}} \right)$$

$$T_2 = 392,48 \text{ K} = 119,33^\circ \text{C}$$

12 Marcas Totales. 5 marcas usar CC, 2 marcas elegir el punto de la curva, 5 Marcas resolver.

$$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}, 2 \text{ atm}) = \underline{\quad 119,33 \quad} ^\circ \text{C}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

El diagrama de fases del azufre muestra una característica novedosa: dicho sistema presenta dos fases sólidas diferentes (en el diagrama están marcadas como **A** y **B**). Es importante tener presente que si bien los estados de agregación de la materia son esencialmente 3 (sólido, líquido y gaseoso), cada uno de estos estados pueden presentarse en forma de diferentes fases, estables en condiciones de (p, T) específicas. Por ejemplo, dentro del estado de agregación sólido, el carbono presenta dos posibles fases muy conocidas: el carbono diamante y el carbono grafito.

Las fases sólidas del azufre se denominan “azufre ortorrómbico” y “azufre monoclinico”. La tabla siguiente muestra algunos parámetros termodinámicos de dichas fases:

Fase	S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	\bar{V} ($cm^3.mol^{-1}$)
Ortorrómbico	30,0	17,20
Monoclínico	30,8	17,65

(j) Observando el diagrama de fases del azufre, ¿a qué fase sólida corresponden **A** y **B**? Marca con una cruz la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

- i. **A** = Azufre Monoclínico ; **B** = Azufre Ortorrómbico
- ii. **A** = Azufre Ortorrómbico ; **B** = Azufre Monoclínico
- iii. Con la información brindada en la tabla no puede determinarse.
- iv. Ambas fases son ortorrómbicas

<input type="checkbox"/>
<input checked="" type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

(k) ¿Por qué crees que la recta que describe el proceso de fusión del agua posee pendiente negativa? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **6 Marcas**

- i. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} > \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- ii. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} < \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- iii. Porque para el agua $S_{sólido} > S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.
- iv. Porque para el agua $S_{sólido} < S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.



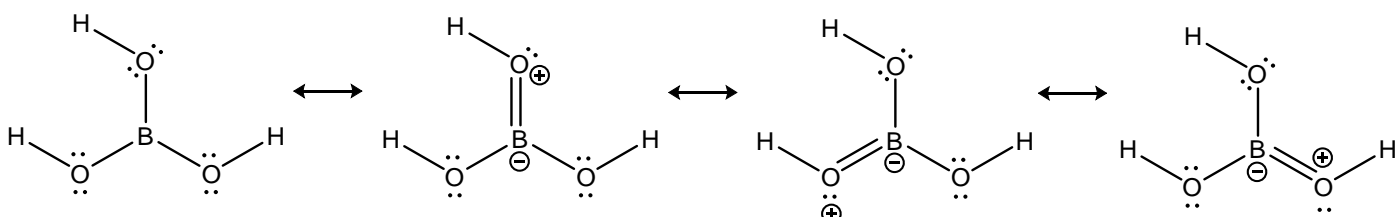
Ejercicio 2: Guarda con los Boruros (25 Puntos, 82 Marcas)

La principal fuente natural de boro es el bórax, un oxo-hidroxo de boro hidratado, cuya fórmula es $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

(a) Indica el estado de oxidación promedio de los átomos de boro en el bórax. No olvides indicar el signo. **5 Marcas**

Estado de oxidación promedio del Boro = 3

La química del boro suele girar en torno a su deficiencia de electrones: al tener sólo 3 electrones de valencia, completar el octeto es casi una epopeya para este elemento. A modo de ejemplificar este fenómeno, las 4 estructuras de Lewis más representativas del ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, son las siguientes:



Uno tendería a descartar la primer estructura debido a que el boro no completa el octeto en la misma, pero al observar detalladamente las 3 estructuras que presentan enlaces múltiples se encuentra un problema grave: los átomos de oxígeno terminan con cargas formales positivas.

De este modo, es muy común describir los sistemas químicos que contienen átomos de boro empleando estructuras con enlaces simples en las que el boro no completa el octeto (estructuras de 6 electrones sobre el boro). Estas estructuras ganan peso en la medida que los enlaces múltiples con que se lograría completar el octeto coloquen cargas formales sobre los átomos periféricos que desestabilicen a los mismos.

Con esto en mente, es importante tener presente que TANTO las estructuras que dejan 6 electrones para el boro, como aquellas que completan su octeto pero colocan cargas formales inestables sobre los átomos periféricos TIENEN un peso apreciable sobre la descripción acabada del enlace químico en estos sistemas.

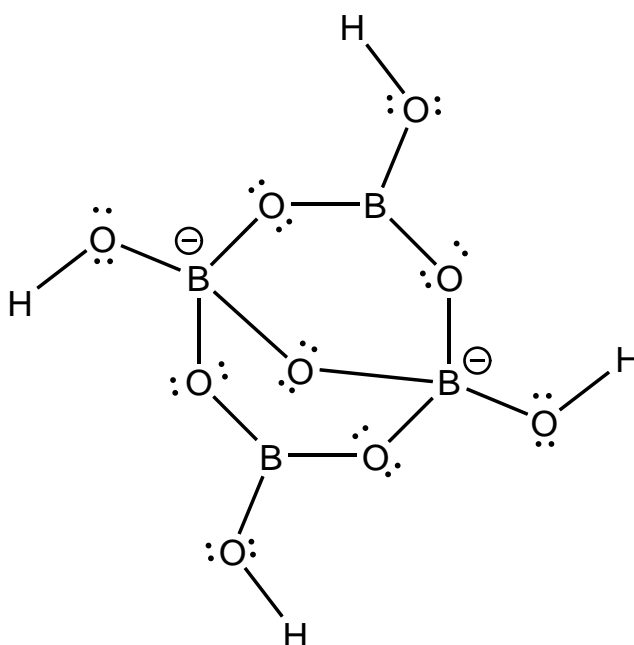


29ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

El anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ puede describirse como un sistema covalente en el cual los 4 átomos de boro pueden separarse en dos grupos:

- Dos de los átomos de boro presentan una geometría local plana triangular e idéntico entorno químico entre sí.
- Los otros dos átomos de boro presentan una geometría local tetraédrica e idéntico entorno químico entre sí.

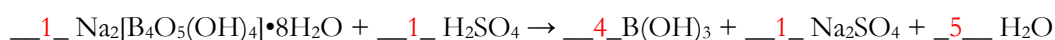
(b) Describe una estructura posible para el anión $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ empleando estructuras de Lewis. En caso de que el sistema presente estructuras resonantes, es suficiente con que dibujes una sola de ellas en la medida que sea razonable.



Estructuras resonantes en la que los átomos de boro trigonales poseen dobles enlaces con los oxígenos (para completar sus octetos) aledaños son aceptables.
Cualquier otra estructura que cumpla con la estequiometría y la consigna, es razonable.

10 Marcos. 5 Marcos que la conectividad sea correcta y 5 Marcos el llenado de electrones (Lewis)

El primer paso en la extracción de boro del bórax es su conversión en ácido bórico y posteriormente en el óxido, tal y como se describe en las siguientes ecuaciones:



(c) Balancea las ecuaciones anteriores colocando los coeficientes estequiométricos correspondientes. Si un coeficiente vale "1", escribe explícitamente dicho número. **8 Marcos.** (5 M primer ecuación, 3 M segunda ecuación)

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

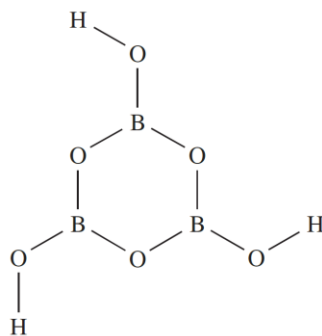
En caso de que se coloque B_2O_3 fundido en presencia de vapor de agua a 1280K, se genera rápidamente el ácido metabórico, $B_3O_3(OH)_3$, un líquido transparente.

- (d) Describe la obtención de ácido meta-bórico a partir de óxido de boro y agua a altas temperaturas empleando ecuaciones químicas balanceadas.



8 Marcas.

La conectividad de los átomos en el ácido meta-bórico se presenta a continuación:



- (e) Describe la estructura electrónica del ácido meta-bórico empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Para eso, completa la siguiente tabla con la información solicitada. En caso de que un átomo no hibridice, escribe "NO". A su vez, para resolver este ítem, considera que la estructura más importante para esta especie es la que no completa los octetos de los átomos de boro (estructuras de 6 electrones sobre el boro). **7 Marcas Totales. 1 M cada ítem**

Teoría de Enlace de Valencia

Hibridización de los átomos de boro: sp²

Hibridización de los átomos de oxígeno puente B-O-B: sp³

Hibridización de los átomos de oxígenos de grupos B-O-H: sp³

Hibridización de los átomos de hidrógeno: NO

Descripción del enlace B-O (con oxígeno puente B-O-B)*: σ(sp²-sp³)

Descripción del enlace B-O (con oxígeno de grupo B-O-H)*: σ(sp²-sp³)

Descripción del enlace O-H*: σ(sp³-s)

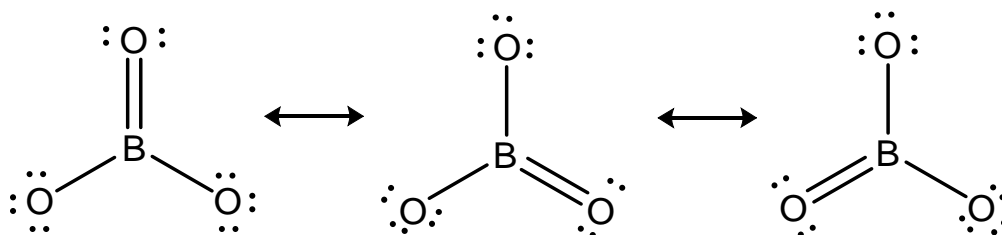
* Se entiende por descripción del enlace el indicar el tipo de enlace (σ/π) y los orbitales atómicos involucrados en el mismo



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

Tanto en solución como dentro de distintos minerales pueden obtenerse una gran cantidad de oxoaniones de boro de diferente molecularidad.

(f) Describe la estructura del anión $[\text{BO}_3]^{3-}$ empleando estructuras de Lewis.



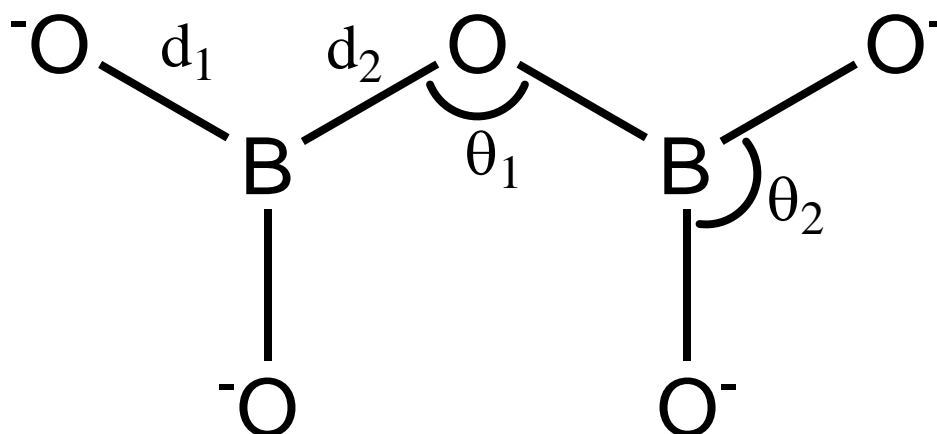
9 Marcos. 3 Marcos cada resonante.

Nota Importante: aquí esta mal darle peso a la estructura que no completa el octeto (todos enlaces simples), porque la formación de los enlaces múltiples NO genera cargas formales positivas sobre los oxígenos.

Estas estructuras son las que más contribuyen al enlace.

Restar 5 Marcos si coloca la estructura con todos enlaces simples.

(g) Dentro del recuadro que se presenta a continuación, está dibujada la conectividad de la especie $[\text{B}_2\text{O}_5]^+$. En esta estructura, hay enlaces de 1,36 Å y 1,48 Å. Indica a qué enlace corresponde cada longitud, y estima también los ángulos de enlace solicitados empleando el marco teórico que consideres adecuado.



10 Marcos Totales. 2 Marcos cada respuesta

Valores Numéricos:

$$d_1 = \underline{1,36} \text{ \AA} ; d_2 = \underline{1,48} \text{ \AA} ; \theta_1 \approx \underline{109} \text{ }^\circ ; \theta_2 \approx \underline{120} \text{ }^\circ$$

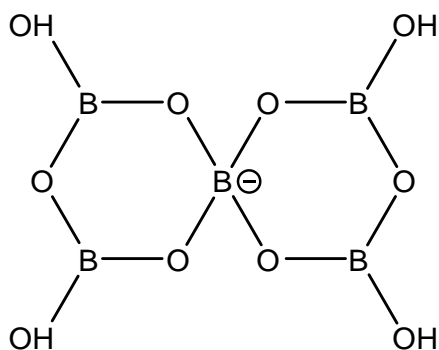
Marco Teórico Empleado para estimar $\theta_i = \underline{\text{TREPEV}}$

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

- (h) Propone una estructura de conectividad razonable para el oxoanión $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-$. Ten en cuenta que en la misma, 4 átomos de boro están en un entorno plano triangular y el quinto está en un entorno tetraédrico.



Esta es la estructura correcta. Se me ocurren varias que cumplen lo solicitado. Cualquiera que cumpla tendrá todo el puntaje.

10 Marcas

Por reacción de ácido bórico ($\text{B}(\text{OH})_3$) con peróxido de sodio (Na_2O_2) en medio básico se genera el perborato sódico, sustancia que posee una masa molar de $199,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que está compuesta únicamente por B, H, O y Na en los siguientes porcentajes:

%H	%O	%Na	%B
2,019	64,116	23,033	10,832



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

- (i) Determina la fórmula molecular del perborato de sodio, describe la reacción de obtención del mismo descrita anteriormente, y propone una estructura de conectividad razonable para el anión perborato.

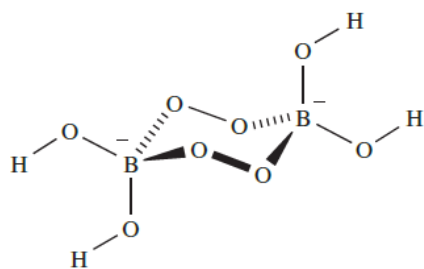
Fórmula Molecular del perborato sódico:



Reacción de formación de perborato sódico a partir de B(OH)₃ y Na₂O₂ (medio básico)



Conectividad de los átomos dentro del anión perborato:



Este es el “ítem boya” del examen. Está para pescar al Oro 1.

15 Marcas totales. 5 Marcas fórmula, 5 Marcas ecuación, 5 Marcas Conectividad.



Ejercicio 3: Empezando de cero... (25 Puntos, 74 Marcas)

Dr. Stone (ドクターストーン) es un manga del tipo Shōnen escrito por Riichiro Inagaki, cuya adaptación animada se estrenó a principios de este año cosechando un éxito impresionante en todo el mundo.

La trama de la serie involucra la súbita transformación en estatuas de piedra de toda la humanidad luego de que un fuerte resplandor cubrió el cielo.

3700 años después de este evento, el protagonista de la serie, Senku, despierta de su encierro y nota que es el único ser humano no petrificado en toda la tierra.

Antes del cataclismo, Senku es presentado como un adolescente de unos 17 años apasionado por la ciencia en general y la química en particular. Una vez librado de la petrificación, empieza a trabajar activamente en los siguientes proyectos:



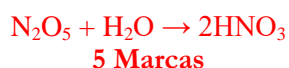
1. Re-desarrollar la ciencia en el mundo, teniendo en cuenta que toda la tecnología fue destruida y sepultada por 3700 años de ausencia de la humanidad.
2. Descubrir qué secuencia de eventos lo liberó de la petrificación, para conseguir desarrollar un método para liberar a otras personas (necesitará mano de obra para avanzar sobre el ítem 1)

Luego de 6 meses de intenso estudio, Senku descubre que uno de los reactivos claves en la fórmula usada para revertir la petrificación es el ácido nítrico.

Antes de ser liberado, su cuerpo petrificado estaba ubicado en las proximidades de una caverna plagada de murciélagos. En el año 1900, el geólogo William H. Hess encontró que tanto las paredes como el agua presentes en este tipo de cavernas poseían un elevado contenido de ácido nítrico y nitratos, y adjudicó su presencia al excremento de los murciélagos.

Más adelante se descubrió que dicho excremento es metabolizado por bacterias nitrificantes que terminaban generando anhídrido nítrico, N_2O_5 . En última instancia, la humedad que permea en las cavernas termina disolviendo este material, generando el ácido.

(a) Describe la formación de ácido nítrico a partir de anhídrido nítrico y agua.



Se cuantificó el ácido nítrico presente en una muestra de agua tomada en las proximidades de una caverna mediante una titulación ácido-base empleando NaOH como titulante.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

- (b) A 5,00 mL de muestra se le agregó agua destilada hasta un volumen total de 100,00 mL y posteriormente 15,00 mL de esa solución se titularon con NaOH 0,5 M empleando 13,45 mL hasta alcanzar el punto final. Determina la concentración de ácido nítrico en la muestra de agua original. Asume que es el único ácido presente en el sistema.

A partir de la titulación se obtiene la concentración de ácido nítrico en la muestra diluída:

$$C_{ac} \times V_{ac} = C_{base} \times V_{base}$$
$$C_{acido} = (13,45 \text{ mL}) \times (0,5 \text{ M}) / (15,00 \text{ mL}) = 0,448 \text{ M}$$

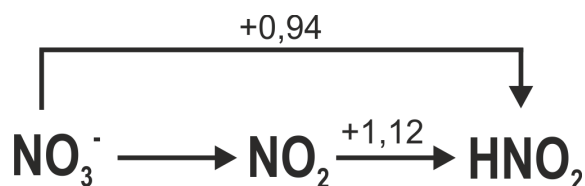
Esta muestra diluida se preparó diluyendo 5,00 mL de la muestra original en 100,00 mL de agua, por lo que la concentración de la muestra original vale

$$C_{ac}^{\circ} = (0,448 \text{ M}) \times (100,00 \text{ mL}) / (5,00 \text{ mL}) = 8,96 \text{ M}$$

10 Marcas totales. 5 Marcas cada cálculo (titulación y dilución)

$$[\text{HNO}_3] = \underline{\quad 8,96 \quad} \text{ M}$$

En la serie, Senku descubre la identidad de esta especie debido a que por contacto con la piel deja una marca amarillenta. Este fenómeno es característico del HNO_3 , el cual es capaz de oxidar la materia orgánica reduciéndose a NO_2 , especie de color marrón/amarillento. A continuación se presenta un diagrama de Latimer para el N, determinado a $\text{pH}=0$.





29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

(c) Determina el potencial de reducción de la cupla $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$ en el agua de la caverna. Asume que $p(\text{NO}_2) = 0,2$ atm. Si no pudiste calcular el ítem anterior, asume que $[\text{HNO}_3] = 10,00$ M.

En primer lugar, necesito el potencial de la cupla $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2$. Lo obtengo a partir del Latimer:



Construyo (3) = (2) - (1):



Finalmente, $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = \Delta G^\circ_3/1F = 0,76 \text{ V}$

El potencial solicitado no es el potencial estándar si no el potencial de la cupla en las condiciones de concentraciones del agua de la caverna, por lo que se debe usar Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{P_{\text{NO}_2}}{[\text{H}^+]^2 [\text{NO}_3^-]} \right) = 0,76 - \frac{0,059}{1} \log \left(\frac{0,2}{[8,96]^2 [8,96]} \right) = 0,97\text{V}$$

15 Marcas totales. 10 Marcas calcular el E° , 5 Marcas calcular E

$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = \underline{\quad 0,97 \quad} \text{ V}$$

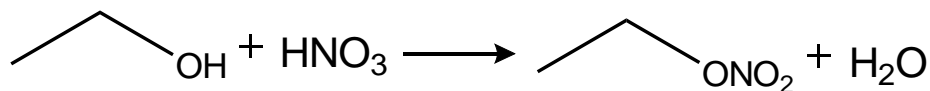
Luego de mucho estudio y experimentación, la fórmula para revertir la petrificación es descubierta: una mezcla de ácido nítrico y etanol. Esta mezcla (conocida como Nital), es muy usada a nivel industrial para remover el óxido de superficies metálicas.





29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

Dentro de la mezcla, la especie predominante que se forma es el nitrato de etilo, una sustancia altamente explosiva:



A 25°C, se midió la velocidad inicial de formación de nitrato de etilo, empleando diferentes concentraciones de etanol (EtOH) y ácido nítrico (HNO₃):

Exp.	Conc. inicial (M)		Velocidad inicial de formación de C ₂ H ₅ NO ₃ (M.s ⁻¹)
	EtOH	HNO ₃	
1	1,0	0,5	1,44×10 ⁻⁴
2	1,5	0,5	2,17×10 ⁻⁴
3	2,0	1,0	1,15×10 ⁻³

(d) Determina el orden de reacción en HNO₃ y EtOH.

Comparando experimentos de a pares, deben llegar a que el orden en EtOH es 1 y el orden en HNO₃ es 2.

Mirar cada razonamiento puntual. Sacarlo por inspección visual de la tabla también está bien, aunque se espera que expliquen su razonamiento.

10 Marcas totales. 5 Marcas cada orden.

Orden en HNO₃ = 2 Orden en EtOH = 1

(e) Calcula la constante de velocidad a 25°C. No olvides indicar las unidades de la misma. Si no pudiste resolver el ítem anterior, supón que la reacción es de orden 1 en cada reactivo.

A partir de cualquier experimento llegarán a la misma constante

$$v_0 = k[\text{HNO}_3]_0^2[\text{EtOH}]_0^1$$

A partir del experimento 1:

$$\frac{v_0}{[\text{HNO}_3]_0^2[\text{EtOH}]_0^1} = \frac{0,000144\text{M}\cdot\text{s}^{-1}}{[0,5\text{M}]^2[1\text{M}]^1} = k = 5,78 \times 10^{-4} \text{M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

6 Marcas. Restamos 2 marcas por no colocar unidades o ponerlas incorrectamente.

$k =$ 5,78×10⁻⁴ M⁻²s⁻¹



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

En busca de despetrificar a una persona, se preparó Nital empleando HNO_3 concentrado (16 M) y una pequeña cantidad de alcohol, de tal modo que mezcla resultó 0,01 M en EtOH inicialmente. Para que el Nital sea efectivo en el proceso de despetrificación, se necesita que las soluciones contengan como mínimo una concentración de nitrato de etilo de 6×10^{-3} M.

- (f) ¿Cuánto tiempo debe esperarse antes de usar la solución de Nital para despetrificar una estatua? Ayuda: Teniendo en cuenta que $[\text{HNO}_3]_0 \gg [\text{EtOH}]_0$, es razonable suponer que la concentración de ácido nítrico no se modifica apreciablemente a lo largo del tiempo, por lo que puedes considerar $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{HNO}_3]_t = 16 \text{ M}$. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que el orden en ambos reactivos es 1 y que $k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

Si la concentración de HNO_3 no se modifica en el tiempo por ser tan elevada, la ecuación de velocidad se reduce a un pseudo-primer orden en etanol:

$$v_0 = k[\text{HNO}_3]^2[\text{EtOH}]^1 = k'[\text{EtOH}]^1$$

$$\text{Con } k' = k[\text{HNO}_3]^2 = (5,78 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}) \times (16 \text{ M})^2 = 0,1478 \text{ s}^{-1}$$

El sistema se comporta como un orden 1 en EtOH por lo que se puede utilizar la ecuación de la dependencia temporal de la concentración de una especie que decae como un orden 1 para obtener la respuesta.

Por supuesto, formar $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ de nitrato de etilo, se deben descomponer $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ de EtOH por lo que la concentración de EtOH remanente debe ser $4 \times 10^{-3} \text{ M}$:

$$[\text{EtOH}]_t = [\text{EtOH}]_0 \exp(-k't) \Rightarrow t = -\frac{\ln\left(\frac{[\text{EtOH}]_t}{[\text{EtOH}]_0}\right)}{k'} = \frac{\ln\left(\frac{4 \times 10^{-3} \text{ M}}{1 \times 10^{-2} \text{ M}}\right)}{0,1478 \text{ s}^{-1}} = 6,2 \text{ s}$$

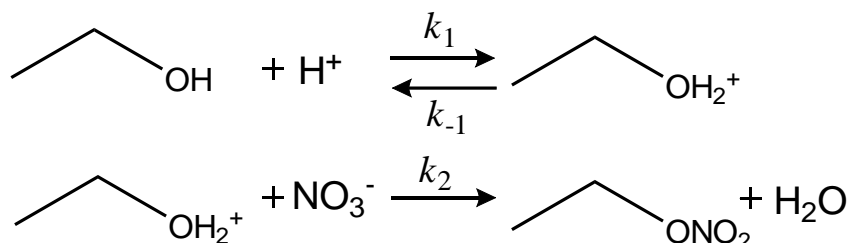
12 Marcas totales. 6 Marcas por darse cuenta de que es lo mismo que un problema de un solo reactivo que decae como orden 1. 6 marcas por resolver.

$$t = \underline{\quad 6,2 \quad} \text{ s}$$



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

En busca de entender a nivel molecular la reacción anterior, se propuso el siguiente mecanismo de reacción:



(g) Resuelve el mecanismo propuesto y obtén la Ley de velocidad asociada al mismo.

En primer lugar, hay que definir la velocidad del proceso de manera axiomática:

Opción 1: Como el consumo neto de reactivo (EtOH)

$$v = v_1 - v_{-1}$$

Opción 2: Como la producción neta de producto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$)

$$v = v_2$$

La opción 2 es más corta así que usaré esa para resolver (DEBE dar lo mismo).

$$v = v_2 = k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-]$$

No conozco la concentración del intermediario EtOH_2^+ , por lo que se puede plantear EE para dicha especie:

$v_2 + v_{-1} = v_1$ Notar que este resultado se obtiene también igualando las dos opciones de definición de la velocidad, por lo que EE no es una hipótesis o una suposición, es un hecho.

$$\text{Entonces, } k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-] + k_{-1}[\text{EtOH}_2^+] = k_1[\text{EtOH}][\text{H}^+]$$

$$\text{Con lo que } [\text{EtOH}_2^+] = \frac{k_1[\text{EtOH}][\text{H}^+]}{k_2[\text{NO}_3^-] + k_{-1}}$$

$$\text{Finalmente, } v = v_2 = k_2[\text{EtOH}_2^+][\text{NO}_3^-] = \frac{k_1 k_2 [\text{NO}_3^-][\text{EtOH}][\text{H}^+]}{k_2[\text{NO}_3^-] + k_{-1}}$$

- 3 Marcas definir axiomáticamente la velocidad como alguna de las dos opciones.
- 4 Marcas expresar la concentración del intermediario a partir de los reactivos (EE)
- 4 Marcas resolver el mecanismo y hallar la velocidad.

10 Marcas Totales



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

- (h) Comenta brevemente si en alguna condición el mecanismo anterior es consistente con lo hallado experimentalmente. En caso de que no hayas podido resolver el ítem anterior, supón que la expresión para la velocidad hallada para el mecanismo propuesto es la siguiente $v = \frac{k_2^2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_1 [NO_3^-] + k_{-1}}$, y que experimentalmente el orden hallado para cada reactivo es 1.

Experimentalmente la reacción es de orden 2 en HNO_3 y de orden 1 en $EtOH$. En caso de que se trabaje en condiciones tales que $k_2 [NO_3^-] \ll k_{-1}$, la expresión puede reescribirse de la siguiente manera:

$$v = \frac{k_1 k_2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_2 [NO_3^-] + k_{-1}} = \frac{k_1 k_2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_{-1}} = \frac{k_1 k_2 [HNO_3]^2 [EtOH]}{k_{-1}}$$

El último paso se deduce teniendo en cuenta que la concentración de HNO_3 es tan alta (en todos los experimentos de este ejercicio) que se puede asegurar sin problemas que $[H^+] = [NO_3^-] = [HNO_3]$

6 Marcas

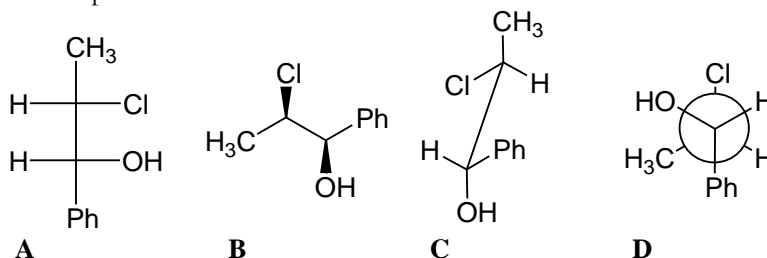




29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

Ejercicio 4: Química Orgánica (20 Puntos, 50 Marcas)

(a) Cuentas con los siguientes compuestos:



¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

6 Marcas Totales; 2 Marcas c/u

(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

(iv) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula

(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

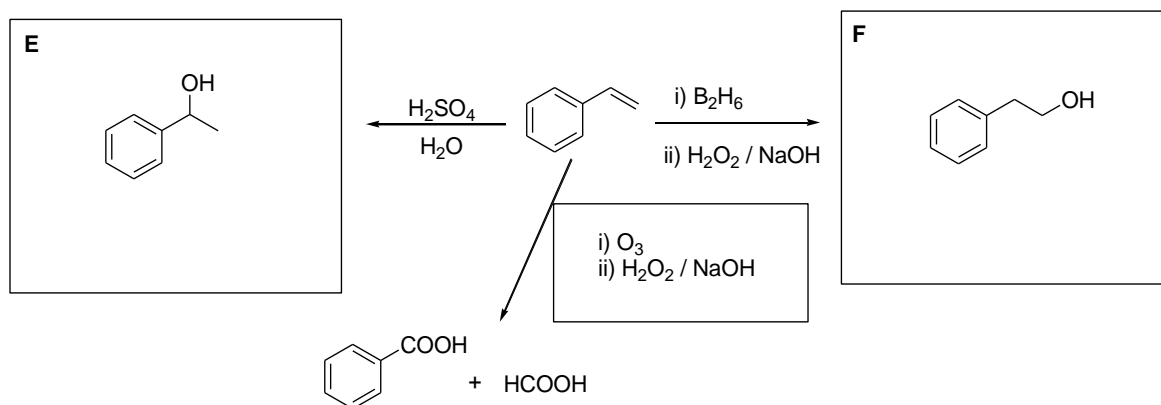
(v) Los compuestos **A** y **C** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastereómeros

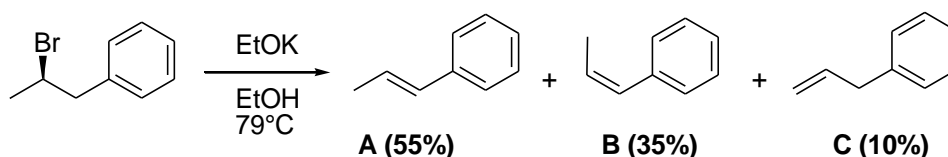
(vi) El compuesto **D** es un compuesto meso

(b) Dibuja en los correspondientes recuadros las estructuras de los productos **E** y **F** e indica el reactivo necesario para obtener ácido benzoico y ácido fórmico.

15 Marcas Totales; 5 Marcas c/estructura y 5 Marcas p/reactivo.



(c) Se llevó a cabo la siguiente reacción, obteniéndose los productos **A**, **B** y **C** con los rendimientos químicos que se indican.



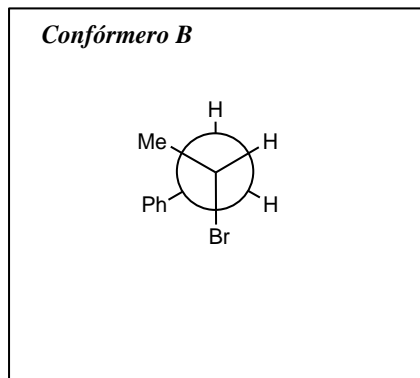
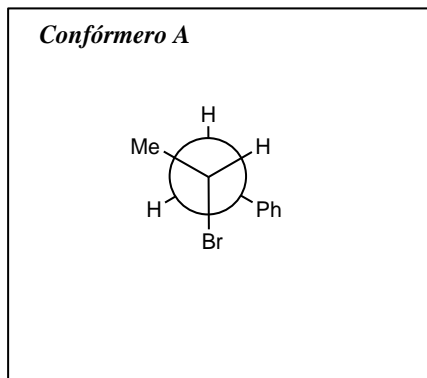
(i) Dibuja los conformeros en proyección de Newman que son responsables de dar los productos **A** y **B** en los correspondientes recuadros.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



29^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

10 Marcas Totales; 5 Marcas c/estructura.



(ii) ¿Por qué el confórmero que es responsable de dar el producto **A** presenta una menor energía que el confórmero responsable de dar el producto **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

9 Marcas Totales; 3 Marcas c/u.

(i) Por que en el confórmero **B** hay mayor impedimento estérico que en el rotámero **A**.

(ii) Por que en el confórmero **A** no se alcanza una conformación antiperiplanar.

(iii) Por que el confórmero **A** se encuentra en la conformación antiperiplanar adecuada de modo que los sustituyentes no presenten interacción entre ellos .

(iv) Por que el confórmero **B** se encuentra en la conformación antiperiplanar adecuada pero los sustituyentes presentan una fuerte interacción estérica.



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{TOTAL} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i P_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$</p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero	orden uno	orden 2
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$