

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019
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. Dada la siguiente reacción de combustión de butano: **(4 puntos)**



Señala con una cruz la afirmación incorrecta:

- a) Cuando se quema 1 mol de butano se forman 4 moles de CO_2 .
- b) Cuando se quema 1 mol de butano se forman 266 g de productos.
- c) Cuando se queman 10 L de butano en condiciones normales de presión y temperatura se forman 40 L de CO_2 en las mismas condiciones.
- d) Cuando se queman 5 g de butano se forman 20 g de CO_2 .

2. El amoníaco es un gas incoloro de olor picante, de múltiples aplicaciones industriales. Una cantidad de amoníaco ocupa un volumen de $20,0 \text{ dm}^3$ a 27°C y 1520 mmHg . ¿Qué volumen ocupará en CNPT? **(4 puntos)**

- (a) $3,64 \text{ dm}^3$ (b) $30,4 \text{ dm}^3$ (c) $36,4 \text{ L}$ (d) 30400 L

3. Un recipiente de 1000 cm^3 contiene $1,30 \text{ g}$ de un gas a 868 mmHg y 27°C . La densidad del gas en esas condiciones será: **(4 puntos)**

- (a) $1,3 \text{ g/L}$ (b) $2,1 \text{ g/L}$ (c) $0,33 \text{ g/L}$ (d) $0,046 \text{ g/L}$

4. Una muestra de un gas ideal ocupa un volumen de $1,00 \text{ L}$ a 30°C y $1,21 \times 10^5 \text{ Pa}$. ¿A qué temperatura ocupará un volumen de $2,00 \text{ L}$ a $0,750 \text{ atm}$ de presión? **(4 puntos)**

- (a) $0,5^\circ\text{C}$ (b) $89,6^\circ\text{C}$ (c) $106,4^\circ\text{C}$ (d) $33,8^\circ\text{C}$

5. En un recipiente de $10,0 \text{ L}$ provisto de un émbolo móvil a 37°C , se halla cierta cantidad de gas. La variación de volumen ($V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}$) que se producirá si se triplica dicha temperatura, a presión constante será: **(5 puntos)**

- (a) $2,4 \text{ L}$ (b) 30 L (c) $1,8 \text{ L}$ (d) 20 L



6. Un recipiente de 20 mL contiene nitrógeno a 25 °C y 0,8 atm y otro de 50 mL contiene helio a 25 °C y 0,4 atm. Si se conectan los dos recipientes a través de un tubo capilar (cuyo volumen no contribuye al volumen total del sistema), calcula las presiones parciales de cada gas y la total del sistema. (10 puntos)

Aplicamos la ley de gases ideales para calcular los moles de nitrógeno y de helio gaseoso que hay en cada recipiente:

$$PxV = nxRxT \rightarrow n = \frac{PxV}{RxT}$$

$$n_{N_2} = \frac{0,8 \text{ atm} \times 0,02 \text{ L}}{298,15 \text{ K} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}} = 6,55 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$n_{He} = \frac{0,4 \text{ atm} \times 0,05 \text{ L}}{298,15 \text{ K} \times 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{K mol}}} = 8,18 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Al conectar ambos recipientes el volumen total del sistema es:

$$V_{\text{total}} = V_1 + V_2 = (0,02 + 0,05) \text{ L} = 0,07 \text{ L}$$

Las presiones parciales son:

$$PxV = nxRxT \rightarrow p = \frac{nxRxT}{V} \quad p_{N_2} = 0,229 \text{ atm} \text{ y } p_{He} = 0,286 \text{ atm}$$

De acuerdo con la ley de Dalton, la presión total de la mezcla es la suma de las presiones parciales de los componentes:

$$P_{\text{total}} = p_{N_2} + p_{He} = (0,229 + 0,286) \text{ atm} = 0,515 \text{ atm}$$

$$\begin{aligned} p_{N_2} &= \underline{0,229 \text{ atm}} \\ p_{He} &= \underline{0,286 \text{ atm}} \\ \text{Presión total} &= \underline{0,515 \text{ atm}} \end{aligned}$$

7. Si se disuelven 30,90 gramos de CaCO_3 en agua hasta obtener 3 L de solución, ¿cuál es la concentración de dicha solución expresada en gramos de CaCO_3 por litro de solución? (4 puntos)

- (a) 15,45 (b) 10,30 (c) 30,90 (d) 8,98

8. La concentración del ion cloruro en una solución de cloruro de hierro es 3,0 M. Sería, entonces, correcto clasificar a esta solución como: (4 puntos)

- (a) 1,0 M de Fe^{3+} (b) 1,0 M de FeCl_3 (c) 2,0 M de FeCl_3
(d) 3,0 M de FeCl_3 (e) 9,0 M de Cl^-



9. Un ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad de 1,81 g/mL y contiene un 91 % en masa de ácido puro. ¿Cuál es el volumen que se debe tomar de esta solución concentrada para preparar 500 mL de solución 0,5 M? (5 puntos)

- (a) 1,1 mL (b) 0,2 mL (c) 14,9 mL (d) 5,0 mL

10. Se mezclan 50 mL de una solución que contiene 54,6 g de sulfato de amonio en 500 mL de solución con 75 mL de otra solución 0,52 M de la misma sal. ¿Cuál es el número de moles de sulfato de amonio en la solución final? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (5 puntos)

- (a) 0,6428 (b) 0,0804 (c) 1,3470 (d) 0,1608 (e) 0,5200

11. Una empresa fabrica baterías para automóviles y necesita preparar 4500 L diarios de ácido sulfúrico 34 % en masa (densidad 1,25 g/mL). ¿Cuántos litros de ácido sulfúrico concentrado (98 % en masa, densidad 1,844 g/mL) se requerirán para cubrir las necesidades diarias de la empresa? (9 puntos)

La solución de ácido sulfúrico requerida debe contener 34 g de H_2SO_4 en 100 g de solución. La masa de dicha solución que se necesita para preparar 4500 L, sabiendo que la densidad, d , es m/V y que vale 1,25 g/mL se puede calcular de la siguiente manera:

$$d = 1,25 \text{ g/mL} = m / V = m / 4500 \times 10^3 \text{ mL. Por lo tanto, } m_{\text{solución}} = 5,63 \times 10^6 \text{ g.}$$

Luego, por regla de 3 simple, sabiendo que en 100 g de solución hay 34 g de ácido sulfúrico, es posible obtener la masa de ácido sulfúrico necesaria, $m_{H_2SO_4} = 1,91 \times 10^6 \text{ g}$

Como se dispone de solución del 98%, por regla de 3 simple, se obtiene: $m_{\text{solución concentrada}} = 1,95 \times 10^6 \text{ g}$

Teniendo en cuenta la densidad de la solución (1,844 g/mL) se calcula el volumen necesario en litros.

$$\text{Volumen de } H_2SO_4 = \underline{\quad 1057 \quad} \text{ L}$$

12. El etilenglicol, CH_2OHCH_2OH , es un líquido de densidad 1,115 g/cm³ que se utiliza como solvente y anticongelante. ¿Qué volumen (en cm³) de este líquido es necesario para preparar 750 mL de una solución de etilenglicol 0,250 M? (8 puntos)



El número de moles de etilenglicol contenidos en 750 mL de solución 0,250 M es 0,1875.

Con el Mr (62 g/mol) obtenemos la masa: $m = n \times Mr = 11,63 \text{ g}$

Sabiendo que la densidad, d, es m/V y que vale 1,115 g/mL entonces:

$$d = 1,115 \text{ g/cm}^3 = 11,63 \text{ g} / V . \text{ Por lo tanto, } V = 10,4 \text{ cm}^3 .$$

$$\text{Volumen de etilenglicol} = \underline{\quad 10,4 \quad} \text{cm}^3$$

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

(a) ¿Qué masa de la solución contiene 36 g de hidróxido de sodio? (4 puntos)

(i) 180 g

(ii) 80 g

(iii) 230 g

(iv) 160 g

(b) Calcular la masa (en g) de hidróxido de sodio contenida en 0,3 dm³ de solución. (8 puntos)

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

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

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

Luego, sabiendo los g de NaOH que hay en 100 mL de solución, se pueden conocer fácilmente los g de NaOH en 0,3 dm³ de solución (es decir, en 300 mL):

$$\frac{25 \text{ g de NaOH}}{100 \text{ mL de solución}} = \frac{x \text{ g de NaOH}}{300 \text{ mL de solución}}$$

Despejando, se obtiene que la masa (en gramos) de NaOH en 300 mL de solución es 75 g.

$$\text{masa de NaOH} = \underline{\quad 75 \quad} \text{g}$$



14. Una solución acuosa de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , al 63 % m/m tiene una densidad de $1,7 \text{ g/cm}^3$.

(a) ¿Cuál es la molaridad de la solución? (4 puntos)

(i) 18,0 M

(ii) 5,0 M

(iii) 0,93 M

(iv) 10,93 M

(b) Calcular el volumen (en cm^3) que se debe tomar de dicha solución si se quieren preparar 3 litros de solución 0,25 M del mismo ácido? (8 puntos)

Primero podemos calcular el número de moles presentes en 3 L de la solución diluida (0,25 M):

$$n = \frac{0,25 \text{ moles}}{1 \text{ L de solución}} \times 3 \text{ L de solución} = 0,75 \text{ moles}$$

Segundo, calculamos la masa de ácido sulfúrico:

$$m = n \times Mr = 0,75 \text{ moles} \times 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 73,5 \text{ g}$$

Luego, sabiendo que la solución es al 63 % m/m calculamos la masa de solución necesaria, y con la densidad ($1,7 \text{ g/cm}^3$), el volumen (por regla de tres simple):

$$\text{volumen de } \text{H}_2\text{SO}_4 = \underline{\quad 68,6 \quad} \text{ cm}^3$$

15. La etiqueta de una botella con agua mineral indica que contiene 3,5 mg/L de CaF_2 . Si esta sal es la única fuente de flúor. ¿Cuál es la concentración de calcio en partes por millón (ppm)? (5 puntos)

(a) 3,60

(b) 3,50

(c) 1,80

(d) 0,90

16. Si se quiere preparar una solución 0,08 M de ácido fosfórico, a partir de 50 mL de otra de concentración 0,32 M ¿hasta qué volumen se debe diluir? (5 puntos)

(a) 12,5 mL

(b) 200 mL

(c) 100 mL

(d) 25,0 mL

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019
CERTAMEN ZONAL – 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, **continúa con el siguiente**.

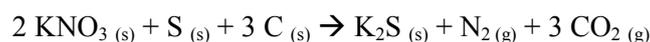
Notas de corrección:

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 (40 puntos)

Como aprendimos en el Certamen Intercolegial, la pólvora es un explosivo que reacciona liberando grandes cantidades de energía, de acuerdo a reacciones químicas como la siguiente:



a) Calculá la variación de entalpía estándar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ asociada a la reacción anterior a partir de los datos de entalpías estándar de formación de los compuestos involucrados.

Datos: $\Delta H^\circ \text{ (f, KNO}_3 \text{, s, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = -494,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ \text{ (f, K}_2\text{S, s, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = -406,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ \text{ (f, CO}_2 \text{, g, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ \text{ (f, S, s, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = \Delta H^\circ \text{ (f, C, s, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = \Delta H^\circ \text{ (f, N}_2 \text{, g, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta H^\circ \text{ (r, } 25 \text{ }^\circ\text{C)} = 3 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-406,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \times (-494,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -597,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5 puntos totales. El puntaje es todo o nada, a menos que plantee una expresión correcta (que incluya los signos) y sea evidente que comete un error sólo de cálculo. En ese caso, restar 2 puntos.

En un recipiente cerrado de hierro de 200 g de masa y 10 L de capacidad, que contiene aire (21 % O₂ y 79 % N₂ en volumen) a 1 atm de presión y 25 °C, se colocan 0,32 mol de KNO₃, 0,16 mol de S, y 0,48 mol de C, y se provoca la explosión. La presión del sistema es controlada de forma tal que en todo momento se mantiene igual a 1 atm.

b) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? Calcúlala el calor intercambiado por la reacción química en este experimento.

Nota: si no pudiste resolver el ítem (a), considerá que $\Delta H^\circ (r, 25\text{ }^\circ\text{C}) = -597,7\text{ kJ mol}^{-1}$.

La reacción es exotérmica. 2 puntos.

$Q = 0,16\text{ mol} \times (-597,7\text{ kJ mol}^{-1}) = -95,63\text{ kJ}$. 3 puntos.

5 puntos totales. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

c) Calcúlala la temperatura final que alcanzará el recipiente y los gases en su interior luego de la explosión a partir de los datos de las capacidades caloríficas de los compuestos involucrados. Considerá que el K₂S (s) formado no intercambia calor.

Nota: si no pudiste resolver el ítem (b), considerá que $Q = -95,63\text{ kJ}$.

Datos: $C_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{N}_2, \text{g}) = 29,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 37,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{Fe}, \text{s}) = 24,8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

Por gases ideales se calcula que inicialmente había en el recipiente 0,41 mol de gas, de los cuales 0,086 corresponden a O₂ y 0,324 corresponden a N₂.

Como consecuencia de la reacción química, se generan 0,16 mol de N₂ y 0,48 mol de CO₂.

Los gases contenidos en el recipiente son entonces: O₂ (0,086 mol), N₂ (0,484 mol), y CO₂ (0,48 mol).
1 punto por calcular correctamente los moles de cada gas.

Considerando que todo el calor de la reacción química se transfiere a los gases y al recipiente:

$Q = (0,086\text{ mol} \times C_p(\text{O}_2, \text{g}) \times \Delta T) + (0,484\text{ mol} \times C_p(\text{N}_2, \text{g}) \times \Delta T) + (0,48\text{ mol} \times C_p(\text{CO}_2, \text{g}) \times \Delta T) + (3,58\text{ mol} \times C_p(\text{Fe}, \text{s}) \times \Delta T)$ 2 puntos por cada especie que contemple que absorbe calor y cuyo calor intercambiado exprese correctamente.

$$95,63\text{ kJ} = (2,53\text{ J K}^{-1} + 14,01\text{ J K}^{-1} + 17,81\text{ J K}^{-1} + 88,78\text{ J K}^{-1}) \times \Delta T$$

$\rightarrow \Delta T = 776,7\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_f = 801,7\text{ }^\circ\text{C}$. 4 puntos por los cálculos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error.

15 puntos totales.

d) El combustible que se utiliza en los automóviles también es potencialmente explosivo. Consideraremos que el mismo está compuesto por el líquido n - octano (C_8H_{18}). Escribí la reacción de explosión (que es la misma que la de combustión completa) del n - octano.



5 puntos totales. Si balancea para una cantidad distinta de 1 mol de octano, restar 1 punto. Por cada estado de agregación omitido o errado, restar 1 punto. No penalizar si considera al agua como (g). Si la reacción no está bien balanceada, el ítem se considera incorrecto.

Las explosiones que estamos analizando son reacciones de “óxido - reducción”, pues en ellas se intercambian electrones. Estudiaremos estas reacciones más adelante en la Unidad 4; por el momento, sólo necesitamos saber que para ocurrir necesitan algún compuesto donante de oxígeno. En el caso de la pólvora, este papel lo desempeña el anión nitrato presente en el KNO_3 , mientras que para la explosión del n - octano se requiere del oxígeno presente en el aire. Es decir que en la pólvora el oxígeno está presente en el mismo explosivo, mientras que para el n - octano debe ser proporcionado externamente.

e) El “poder explosivo” suele expresarse como la cantidad de calor liberada por 1 kg de material. Calculá el calor liberado por kilogramo de pólvora (considerá que todos los componentes se encuentran en proporción estequiométrica) y por kilogramo de mezcla n - octano : O_2 (considerá la cantidad estequiométrica de O_2 necesaria para que reaccione todo el n - octano). ¿Cuál de los dos presenta mayor poder explosivo?

Nota: si no pudiste resolver el ítem (a), considerá que $\Delta H^\circ (r, 25^\circ C) = - 597,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá que por cada molécula de n - octano se requieren para la explosión 13 moléculas de oxígeno.

Datos: $\Delta H^\circ (\text{comb}, C_8H_{18}, l, 25^\circ C) = - 5471 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$Mr (KNO_3) = 101,11 \text{ g mol}^{-1}$

$Mr (C) = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$

$Mr (S) = 32,06 \text{ g mol}^{-1}$

La relación molar entre estos tres componentes en la pólvora es 3 C : 2 KNO_3 : 1 S. En masa esto representa 36,03 g C : 202,22 g KNO_3 : 32,06 g S (cantidades en 270,31 g de pólvora). Por lo que en 1 kg de pólvora hay 3,70 mol de S. Multiplicando este número por $\Delta H^\circ (r, 25^\circ C) = - 597,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, se obtiene Q (1 kg de pólvora) = - **2211,5 kJ**. 5 puntos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

$Mr (C_8H_{18}) = 114,26 \text{ g mol}^{-1}$

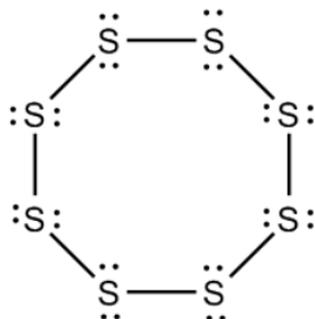
$$M_r(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Por estequiometría, se requieren $25/2$ mol de O_2 por mol de octano, esto es 400 g de O_2 cada 114,26 g de octano (514,26 g en total). Por lo que en 1 kg de combustible hay 1,94 mol de octano. Multiplicando este número por ΔH° (comb, C_8H_{18} , 25°C) = $-5471 \text{ kJ mol}^{-1}$, se obtiene Q (1 kg combustible) = **- 10613,7 kJ**. 5 puntos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

10 puntos totales.

Ejercicio 2 (30 puntos)

El azufre elemental que hemos representado hasta ahora como $\text{S}(\text{s})$, es en realidad un sólido formado por moléculas cíclicas de ciclooctaazufre (S_8). En la siguiente figura se muestra la estructura de Lewis de este compuesto.



a) ¿Cuáles son las geometrías electrónica y molecular locales alrededor de cada átomo de azufre?

Geometría electrónica: tetraédrica.

Geometría molecular: angular.

4 puntos totales. 2 puntos por cada geometría correcta.

b) ¿Qué tipo de interacciones creés que mantienen unidas principalmente a las moléculas de S_8 en el sólido? Marcá con una X la opción que consideres correcta (sólo hay una):

Interacciones de dispersión	Dipolo permanente – dipolo permanente	Dipolo permanente – dipolo inducido	Puente hidrógeno	Interacciones ion - ion
X				

2 puntos totales. Si marca más de una opción el ítem se considera incorrecto.

Por otro lado, el carbono existe en dos “variedades alotrópicas”. Este término hace referencia a distintas formas estructurales que puede adoptar una sustancia elemental. En el **grafito**, cada átomo de

carbono se encuentra unido por enlaces covalentes a otros tres, formando de esta manera “láminas” planas e infinitas de átomos de carbono. El sólido (por ejemplo, el grafito de la mina de un lápiz) está formado por apilamientos de estas láminas que interactúan entre sí por fuerzas intermoleculares. Por otro lado, en el **diamante** cada átomo de carbono se encuentra unido por enlaces covalentes a otros cuatro, formando una red infinita tridimensional.

c) Completá la siguiente tabla referida al número y tipo de enlaces que presenta cada uno de los átomos de carbono en cada una de las estructuras. No dejes ningún casillero vacío; si en algún caso tu respuesta es “ninguno”, colocá el número cero (0):

	Cantidad de enlaces simples	Cantidad de enlaces dobles	Cantidad de pares libres
C (grafito)	2	1	0
C (diamante)	4	0	0

6 puntos totales. 1 punto por cada número correcto. El casillero vacío se considera incorrecto.

d) ¿Cuáles son las geometrías electrónica y molecular locales alrededor de cada átomo de carbono en cada una de las estructuras?

	Geometría electrónica	Geometría molecular
C (grafito)	plana trigonal/triangular	plana trigonal/triangular
C (diamante)	tetraédrica	tetraédrica

8 puntos totales. 2 puntos por cada geometría correcta.

e) Marcá con una X en la siguiente tabla de qué tipo de sólido se trata cada compuesto:

Compuesto	Sólido iónico	Sólido covalente	Sólido molecular
KNO ₃	X		
S ₈			X
C (grafito)			X
C (diamante)		X	
K ₂ S	X		

10 puntos totales. 2 puntos por cada respuesta correcta. Si en algún caso marca más de una opción, la respuesta referida a ese sólido se considera incorrecta.

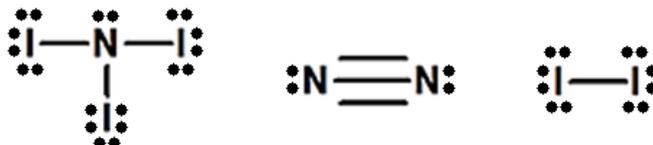
Ejercicio 3 (30 puntos)

Otro tipo de explosivos son los llamados “explosivos primarios”, que son compuestos químicos tan inestables que reaccionan explosivamente frente a casi cualquier estímulo (por ejemplo, un golpe

suave). Un ejemplo de este tipo de compuestos es el triioduro de nitrógeno, NI₃, que reacciona para formar iodo y nitrógeno moleculares de acuerdo a la siguiente estequiometría:



A continuación se muestran las estructuras de Lewis de todos estos compuestos:



a) Estimá en base a los datos de energías de enlace proporcionados a continuación la cantidad de calor liberada por la explosión de un mol de este compuesto.

Datos de energías de enlace: N – I: 183 kJ mol⁻¹; N ≡ N: 942 kJ mol⁻¹; I – I: 148 kJ mol⁻¹.

Se rompen dos moléculas de NI₃, lo cual corresponde a seis enlaces N – I. Esto tiene un costo energético de $(6 \times 183) \text{ kJ mol}^{-1} = 1098 \text{ kJ mol}^{-1}$. **2 puntos.**

Se forma una molécula de N₂ y tres moléculas de I₂, lo que corresponde a una energía de $(- 942 + 3 \times (- 148)) \text{ kJ mol}^{-1} = - 1386 \text{ kJ mol}^{-1}$. **2 puntos.**

$Q = (- 1386 \text{ kJ mol}^{-1} + 1098 \text{ kJ mol}^{-1})/2 = - 144 \text{ kJ}$. **2 puntos.**

6 puntos totales. No penalizar si en los dos primeros cálculos no contempla el signo pero sí lo hace correctamente en el cálculo final. No penalizar si no divide por dos el cálculo final.

b) Marcá con una X en la siguiente tabla qué tipo de interacciones presentarán entre sí las moléculas de cada uno de estos compuestos:

	Interacciones de dispersión	Dipolo permanente – dipolo permanente	Dipolo permanente – dipolo inducido	Puente hidrógeno	Interacciones ion - ion
I ₂	X				
N ₂	X				
NI ₃	X	X	X		

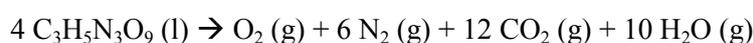
10 puntos totales. 2 puntos por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos.

c) ¿Por qué creés que a temperatura ambiente y presión atmosférica el I₂ es sólido mientras que el N₂ es gas?

Ambas moléculas son no polares por lo que las interacciones entre ellas serán de dispersión. Como el átomo de iodo tiene muchos más electrones que el átomo de nitrógeno, estas interacciones serán mucho más intensas para esta molécula, a tal punto que a temperatura ambiente permanecen unidas formando un sólido molecular.

5 puntos totales. Si justifica en base a la “masa” de las moléculas, la respuesta se considera incorrecta. Si justifica en base al “tamaño” o el “volumen” de las mismas, restar 3 puntos.

Otro explosivo primario muy conocido es la nitroglicerina, $C_3H_5N_3O_9$. Se trata de un líquido muy inestable que puede llegar a explotar ante estímulos muy suaves. Una estequiometría propuesta para su explosión es:



d) Calcúlala variación de entalpía estándar asociada a esta reacción que ocurre a altas temperaturas, a partir de los datos proporcionados a continuación:

Datos: $\Delta H^\circ (f, C_3H_5N_3O_9, l) = - 370,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (comb, C, s) = - 393,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (f, H_2O, l) = - 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (vaporización, H_2O, l) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



La suma de estos cuatro procesos arroja la reacción global. El cálculo asociado es:

$\Delta H^\circ (r) = - 4 \times \Delta H^\circ (f, C_3H_5N_3O_9, l) + 12 \times \Delta H^\circ (comb, C, s) + 10 \times \Delta H^\circ (f, H_2O, l) + 10 \times \Delta H^\circ (vaporización, H_2O, l)$

$\Delta H^\circ (r) = 1480 \text{ kJ mol}^{-1} - 4720,8 \text{ kJ mol}^{-1} - 2858 \text{ kJ mol}^{-1} + 407 \text{ kJ mol}^{-1} = - 5691,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

9 puntos totales. 1,5 puntos por cada reacción bien planteada (con su correspondiente factor multiplicativo). 3 puntos por los cálculos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error.

Tarea para el hogar: Googleá “azidoazida azida” e investigá las propiedades explosivas de este compuesto.

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

23 DE SEPTIEMBRE DE 2019

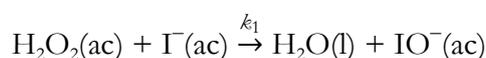
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2

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)

La descomposición del H_2O_2 en presencia de I^- procede según el siguiente mecanismo:



(a) Escribe la reacción global del proceso.



(3 Puntos Totales)

(b) ¿Qué papel juegan el yoduro y el hipoyodito en el proceso?

El Ioduro actúa como catalizador de la reacción mientras que el hipoyodito es un intermediario.

(4 Puntos Totales. 3 Puntos el I^- y 1 Puntos el IO^-)

Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para la reacción. Los resultados se presentan a continuación:

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	$[\text{I}^-] / \text{M}$	$v_0 / \text{M s}^{-1}$
1	0,10	0,10	$4,45 \times 10^{-3}$
2	0,15	0,10	$6,68 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$8,91 \times 10^{-3}$

(c) Determina el orden de reacción en H_2O_2 y I^- .

Aquí deben comparar velocidades iniciales de los diferentes experimentos para obtener los órdenes. Por ejemplo, a partir de los Experimentos 1 y 2 se obtiene que el orden en H_2O_2 es 1 y a partir de los experimentos 1 y 3 se obtiene un orden para Γ^- de 1.

(4 Puntos Totales. 2 Puntos cada orden)

- (d) Determina el valor de la constante de velocidad del proceso. Si no pudiste calcular el ítem anterior supone que la reacción es de orden 1 en ambas especies.

Empleando cualquiera de los experimentos y los órdenes obtenidos en el ítem anterior, se llega a que $k = 4,45 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

(3 Puntos Totales)

- (e) Calcula las concentraciones de H_2O_2 y Γ^- presentes en la solución del Experimento N° 1 luego de 20 minutos de iniciada la reacción. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que la reacción es de orden 1 en ambas especies y que $k = 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La reacción queda descrita según $v = k[\Gamma^-][\text{H}_2\text{O}_2]$.

En primer lugar, hay que notar que el Γ^- no cambia su concentración en el tiempo (es lo esperado ya que actúa como catalizador). Esto se puede ver de manera sencilla analizando rápidamente el mecanismo de reacción, para el cual es fácil ver que necesariamente $v_1 = v_2$ debido a la definición axiomática de la velocidad:

$$v = -\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t = v_1$$

$$v = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t = v_2$$

Finalmente $v = v_1 = v_2$.

Esto se traduce en que el proceso que consume Γ^- opera a la misma velocidad que el proceso que lo regenera por lo que se concluye que a lo largo de todo el **Experimento 1**, $[\Gamma^-] = \text{cte} = 0,1\text{M}$.

Con esto en mente, se puede reescribir la velocidad de la reacción de la siguiente manera:

$$v = k[\Gamma^-][\text{H}_2\text{O}_2] = k'[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ con } k' = k[\Gamma^-] = 4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Empleando la ecuación de la dependencia temporal de la concentración de una especie que decae con un orden 1, se obtiene el resultado buscado:

$$[H_2O_2(t)] = [H_2O_2(0)]e^{-k't} \rightarrow [H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,1M e^{-(4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})(20 \text{ min})}$$

$$[H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,041M$$

(16 Puntos Totales. 8 Puntos notar que la concentración de Ioduro es 0.1M todo el experimento, y 8 puntos calcular la concentración de H₂O₂)

- (f) Resuelve el mecanismo propuesto para la reacción y verifica que sea compatible con los resultados experimentales. Con los experimentos realizados, ¿puedes determinar el valor de k_1 o k_2 ?

$$v = v_1 = v_2$$

$$v_1 = k_1[H_2O_2][I^-]$$

$$v_2 = k_2[H_2O_2][IO^-]$$

Expresando la velocidad como v_1 se obtiene el resultado final de manera directa. ¡La constante de velocidad del proceso es k_1 ! Se espera que a pesar de que el resultado es muy directo, el estudiante argumente por qué llega al mismo en términos análogos a los planteados en esta resolución.

(10 Puntos Totales. 8 Puntos resolver el mecanismo de manera justificada y 2 puntos notar que $k = k_1$)

Nota: Es (muy) probable que algún participante no note que la respuesta del ejercicio es así de directa, y busque deducir el mecanismo partiendo de v_2 y planteando, por ejemplo, la hipótesis de estado estacionario para IO^- , para llegar al mismo resultado. Es un camino intrincado, largo e innecesario... pero correcto. Otorgarle todo el puntaje (será tarea de los profes luego hacerle notar a sus estudiantes que la respuesta era de 1 renglón).

Por cierto, la “hipótesis” de EE para iodato en este caso arroja que $v_1 = v_2$, resultado obvio teniendo en cuenta la definición axiomática de velocidad. En este caso hacerle notar al estudiante que esto no es una hipótesis, es un hecho.

Datos: Para un decaimiento de orden 1 del tipo $A \rightarrow \text{productos}$, la evolución temporal de la concentración de A sigue la ecuación $[A(t)] = [A(0)]e^{-kt}$

Ejercicio 2 (25 Puntos)

Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
$[\text{SSNO}]^-$	ClO_3^-	3-etil-hexan-1-ol	3-etil-hexanal	CNO^-

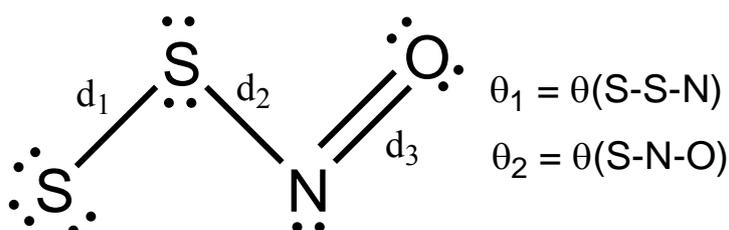
- (a) ¿Esperas que la solubilidad en agua de **3** sea mayor o menor que el del compuesto **4**? Justifica claramente tu respuesta.

Se espera que la solubilidad del alcohol sea mayor a la del aldehído. Esto se debe a las interacciones que presentarán ambas especies con el solvente.

En ambos casos las cadenas son de tamaños similares por lo que se espera que las interacciones de tipo dispersivas sean parecidas. Las diferencias surgen al analizar los grupos funcionales específicos de cada molécula: en el caso del alcohol, el grupo $-\text{OH}$ presentará interacciones de tipo puente Hidrógeno con el solvente las cuales son fuertes y estabilizan al soluto en el agua. El grupo carbonilo del aldehído, por su parte, sólo presentará interacciones de tipo dipolo-dipolo con el solvente, que resultan más débiles.

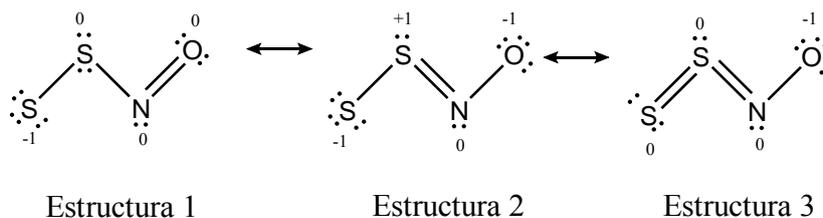
Nota: Es posible que el estudiante plantee que el O del carbonilo puede ser aceptor de puentes de hidrógeno del agua. Aun así, se espera que estas interacciones sean menos fuertes que en el alcohol, siendo el grupo $-\text{OH}$ tanto donador como aceptor de pte H. **(3 Puntos Totales)**

- (b) Describe la estructura de la molécula **1** (pertionitrito) empleando estructuras de Lewis. Asigna dentro de tu dibujo, las siguientes distancias de enlace y ángulos de enlace experimentales: $d_1 = 1,98 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,67 \text{ \AA}$; $d_3 = 1,23 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 113,4^\circ$; $\theta_2 = 119,5^\circ$.

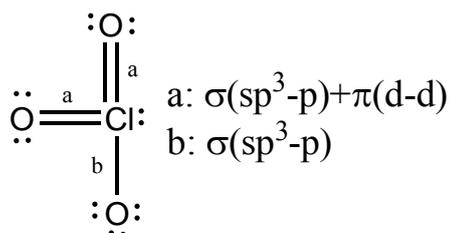


(7 Puntos Totales. 3 Puntos la estructura de Lewis y 4 Puntos la asignación de los parámetros geométricos)

Nota: Es posible plantear estructuras resonantes menos naturales para esta molécula, como las que se presentan a continuación. Si el estudiante las plantea no restar puntos. Si sólo plantea la de más arriba es suficiente.



(c) Describe la estructura electrónica del anión 2 empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



y resonantes

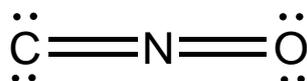
(5 Puntos Totales. 3 Puntos la Lewis (1 punto por cada resonante) + 2 Puntos TeV.)

(d) Indica al menos un isómero del compuesto 4.

Este ítem tiene múltiples respuestas posibles por lo que quedará sujeto al análisis del corrector. Cualquier compuesto que cumpla con ser isómero (la cetona por ejemplo) estará bien.

(5 Puntos Totales)

(e) Describe la estructura electrónica del compuesto 5 empleando estructuras de Lewis.



(5 Puntos Totales)

Ejercicio 3 (35 Puntos)

Para el proceso de deshidrogenación del n-butano para dar 1-buteno a 25°C:



(a) Calcula el ΔH° a partir de los siguientes datos termoquímicos: $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(C_4H_{10}) = -2878,51$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(C_4H_8) = -2716,00$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f(H_2O, l) = -285,93$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las reacciones a plantear y sus DHs son:

Reacción	Ecuación	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$C_4H_{10}(g) + 6,5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$	-2878,51
2	$C_4H_8(g) + 6O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$	-2716,00
3	$H_2(g) + 0,5O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285,93

La reacción de interés se puede construir a partir de las reacciones 1-3 llegando a que

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = +123,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(15 Puntos Totales. 10 Puntos plantear correctamente las combustiones, 4 puntos sumar y restar ecuaciones de manera correcta para llegar a la ecuación deseada y 1 punto la resolución numérica)

- (b) Estima el ΔH° para la misma reacción utilizando los valores de energías de enlace proporcionados: $EE(\text{C-C}) = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{C-H}) = 413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{C=C}) = 602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{H-H}) = 432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para resolver este ejercicio deben analizar los tipos de enlaces que hay presentes tanto en reactivos y en productos y estimar el ΔH de la reacción como el producido por romper los enlaces de reactivos (endotérmico) y formar los de productos (exotérmicos).

Enlaces en el reactivo:

3 Enlaces C-C y 10 enlaces C-H.

Energía asociada a romper todos los enlaces = $5168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enlaces en el producto:

2 Enlaces C-C, 8 enlaces C-H, 1 enlace C=C y 1 enlace H-H.

Energía asociada a formar todos los enlaces = $-5030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Finalmente, $\Delta H = 5168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 5030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(10 Puntos Totales. 4 puntos contar enlaces correctamente en reactivos y productos, 4 puntos colocar las contribuciones energéticas con el signo correcto dependiendo de si se forman o rompen enlaces químicos en el proceso analizado, y 2 puntos la resolución numérica)

- (c) Calcula el ΔH para la misma reacción a 100°C a partir de los resultado en (a) y los siguientes datos: $C_p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 89,45 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{C}_4\text{H}_8) = 87,78 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2) = 29,26 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Si no pudiste calcular el ítem (a), supone que $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la deshidrogenación del butano.

Este ejercicio requiere que el estudiante escriba la Ley de Hess modificando las temperaturas. El proceso buscado queda descrito de la siguiente manera

Reacción	Ecuación	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}, 25^\circ\text{C}) + \text{H}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C})$	123,42
2	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 100^\circ\text{C})$	6,71



3	$C_4H_8(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 100^\circ C)$	6,58
4	$H_2(g, 25^\circ C) \rightarrow H_2(g, 100^\circ C)$	2,19

Los valores de ΔH para las reacciones 2-4 se calcularon empleando la ecuación $\Delta H = nC_p\Delta T$.

La reacción buscada: $C_4H_{10}(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 25^\circ C) + H_2(g, 25^\circ C)$ puede escribirse como:

$$(1)-(2)+(3)+(4)$$

$$\text{Por lo que } \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 125,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(10 Puntos Totales. 4 Puntos plantear los calentamientos de las especies, 4 puntos sumar las ecuaciones de la forma correcta y 2 puntos la resolución numérica)

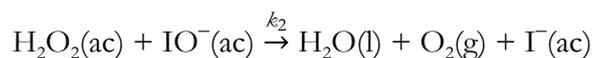
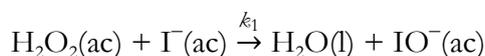
Nota: Si el estudiante plantea un ciclo termodinámico está perfecto.

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2BIS
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 (33 Puntos)

La descomposición del H_2O_2 en presencia de I^- procede según el siguiente mecanismo:



(a) Escribe la reacción global del proceso.



(2 Puntos Totales)

(b) ¿Qué papel juegan el yoduro y el hipoyodito en el proceso?

El Ioduro actúa como catalizador de la reacción mientras que el hipoyodito es un intermediario.

(3 Puntos Totales. 2 Puntos el I^- y 1 Puntos el IO^-)

Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para la reacción. Los resultados se presentan a continuación:

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	$[\text{I}^-] / \text{M}$	$v_0 / \text{M s}^{-1}$
1	0,10	0,10	$4,45 \times 10^{-3}$
2	0,15	0,10	$6,68 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$8,91 \times 10^{-3}$

(c) Determina el orden de reacción en H_2O_2 y I^- .

Aquí deben comparar velocidades iniciales de los diferentes experimentos para obtener los órdenes. Por ejemplo, a partir de los Experimentos 1 y 2 se obtiene que el orden en H_2O_2 es 1 y a partir de los experimentos 1 y 3 se obtiene un orden para Γ^- de 1.

(2 Puntos Totales. 1 Punto cada orden)

- (d) Determina el valor de la constante de velocidad del proceso. Si no pudiste calcular el ítem anterior supone que la reacción es de orden 1 en ambas especies.

Empleando cualquiera de los experimentos y los órdenes obtenidos en el ítem anterior, se llega a que $k = 4,45 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

(2 Puntos Totales)

- (e) Calcula las concentraciones de H_2O_2 y Γ^- presentes en la solución del Experimento N° 1 luego de 20 minutos de iniciada la reacción. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que la reacción es de orden 1 en ambas especies y que $k = 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La reacción queda descrita según $v = k[\Gamma^-][\text{H}_2\text{O}_2]$.

En primer lugar, hay que notar que el Γ^- no cambia su concentración en el tiempo (es lo esperado ya que actúa como catalizador). Esto se puede ver de manera sencilla analizando rápidamente el mecanismo de reacción, para el cual es fácil ver que necesariamente $v_1 = v_2$ debido a la definición axiomática de la velocidad:

$$v = -\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t = v_1$$

$$v = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t = v_2$$

Finalmente $v = v_1 = v_2$.

Esto se traduce en que el proceso que consume Γ^- opera a la misma velocidad que el proceso que lo regenera por lo que se concluye que a lo largo de todo el **Experimento 1**, $[\Gamma^-] = \text{cte} = 0,1\text{M}$.

Con esto en mente, se puede reescribir la velocidad de la reacción de la siguiente manera:

$$v = k[\Gamma^-][\text{H}_2\text{O}_2] = k'[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ con } k' = k[\Gamma^-] = 4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Empleando la ecuación de la dependencia temporal de la concentración de una especie que decae con un orden 1, se obtiene el resultado buscado:

$$[H_2O_2(t)] = [H_2O_2(0)]e^{-k't} \rightarrow [H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,1M e^{-(4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})(20 \text{ min})}$$

$$[H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,041M$$

(15 Puntos Totales. 7 Puntos notar que la concentración de Ioduro es 0.1M todo el experimento, y 8 puntos calcular la concentración de H₂O₂)

- (f) Resuelve el mecanismo propuesto para la reacción y verifica que sea compatible con los resultados experimentales. Con los experimentos realizados, ¿puedes determinar el valor de k_1 o k_2 ?

$$v = v_1 = v_2$$

$$v_1 = k_1[H_2O_2][I^-]$$

$$v_2 = k_2[H_2O_2][IO^-]$$

Expresando la velocidad como v_1 se obtiene el resultado final de manera directa. ¡La constante de velocidad del proceso es k_1 ! Se espera que a pesar de que el resultado es muy directo, el estudiante argumente por qué llega al mismo en términos análogos a los planteados en esta resolución.

(9 Puntos Totales. 7 Puntos resolver el mecanismo de manera justificada y 2 puntos notar que $k = k_1$)

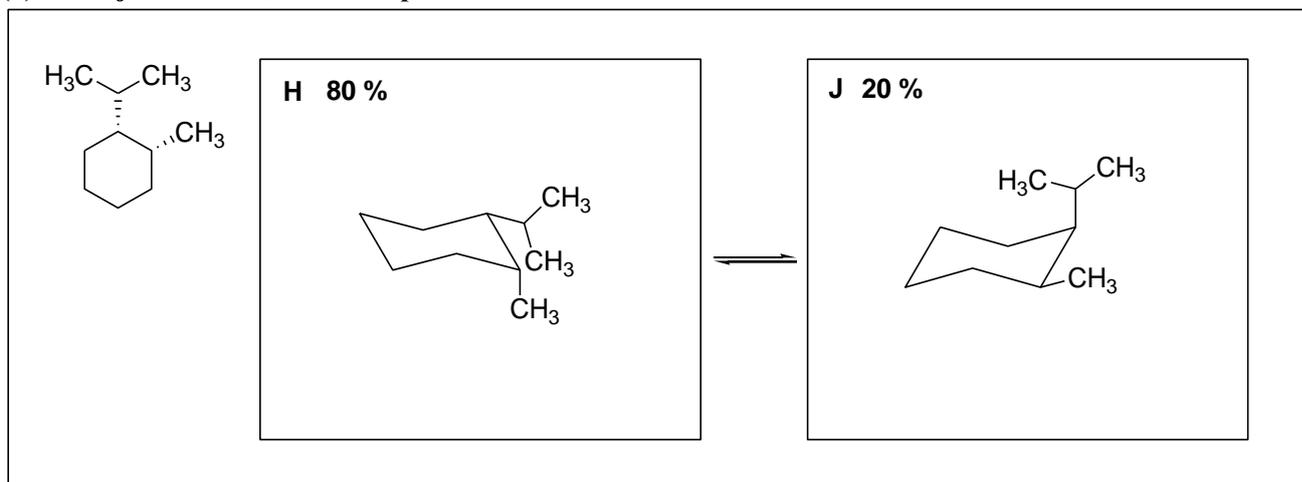
Nota: Es (muy) probable que algún participante no note que la respuesta del ejercicio es así de directa, y busque deducir el mecanismo partiendo de v_2 y planteando, por ejemplo, la hipótesis de estado estacionario para IO^- , para llegar al mismo resultado. Es un camino intrincado, largo e innecesario... pero correcto. Otorgarle todo el puntaje (será tarea de los profes luego hacerle notar a sus estudiantes que la respuesta era de 1 renglón).

Por cierto, la “hipótesis” de EE para iodato en este caso arroja que $v_1 = v_2$, resultado obvio teniendo en cuenta la definición axiomática de velocidad. En este caso hacerle notar al estudiante que esto no es una hipótesis, es un hecho.

Datos: Para un decaimiento de orden 1 del tipo $A \rightarrow \text{productos}$, la evolución temporal de la concentración de A sigue la ecuación $[A(t)] = [A(0)]e^{-kt}$

Ejercicio 2 (34 Puntos)

(a) Puntaje: 4 Puntos; 2 Puntos por cada estructura correcta.



(b) Puntaje: 2 Puntos.

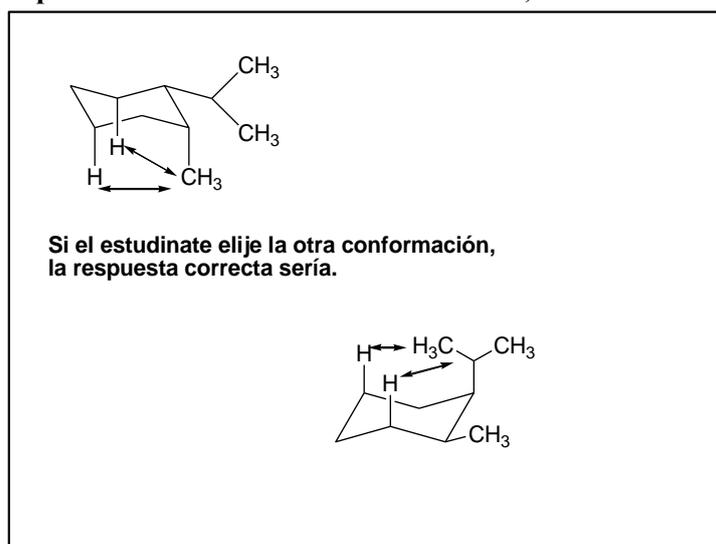
(i) Ninguno de los dos conformeros son estables.

(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: 2 Puntos por indicar con flechas la interacción 1,3-diaxial.



(d) (i) Puntaje: 2 Puntos.

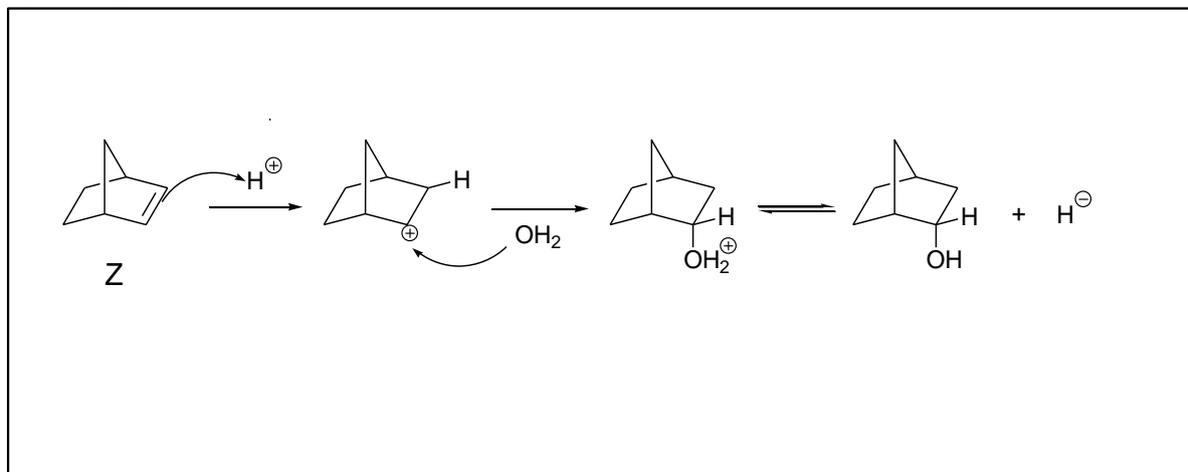


(i) $\text{CF}_3\text{COOH} / \text{THF}$ a 0°C

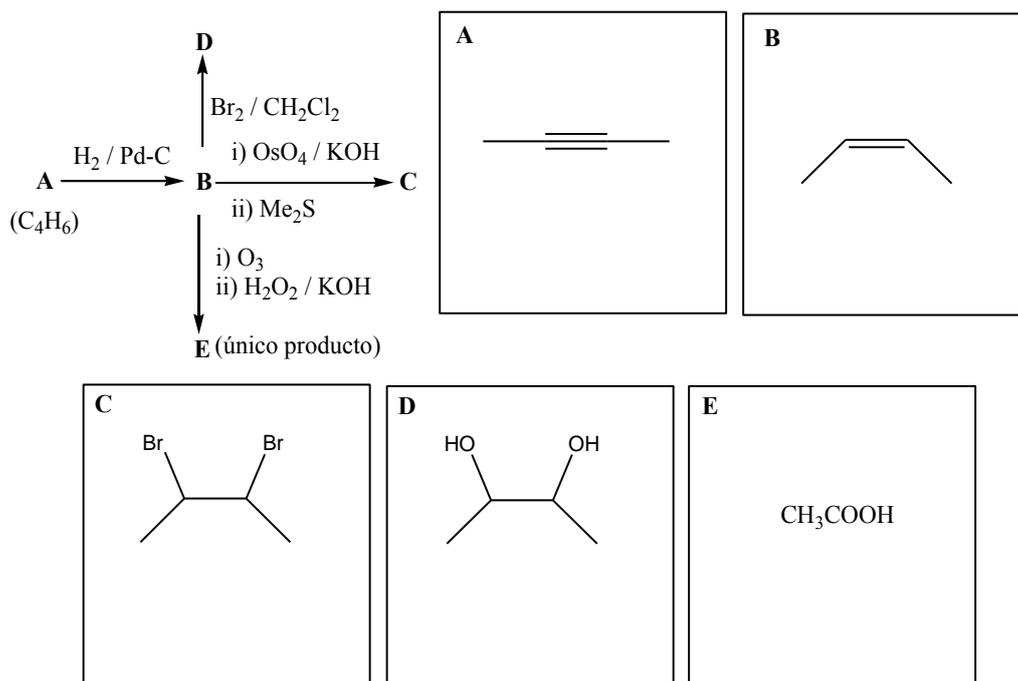
(ii) $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ a 25°C

(iii) NaOH 10% a 75°C

(ii) Puntaje: 4 Puntos.



(e) Puntaje: 10 Puntos; 2 Puntos por cada estructura correcta.



(f) Puntaje: 5 Puntos; 1 Punto por cada respuesta correcta.



n-Pentano
Punto de ebullición: 18°C



Neopentano
Punto de ebullición: 10°C

(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

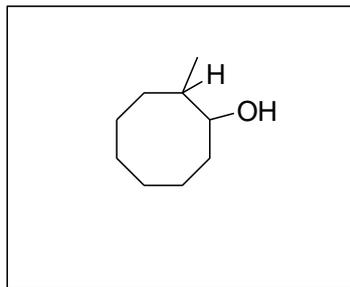
(4) El neopentano y el n-pentano presentan diferente punto de ebullición por que dependen de la presión atmosférica.

I

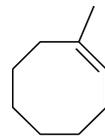
(5) El neopentano es más polar que el n-pentano y por ese motivo presentan diferente punto de ebullición.

I

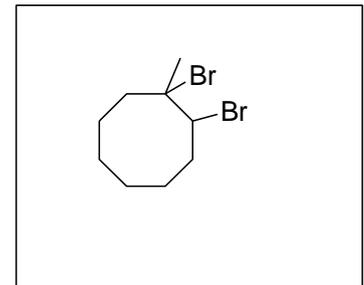
(g) Puntaje: 4 Puntos; 2 Puntos por estructura correcta.



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



Br_2
 CH_2Cl_2
 $25^\circ C$



Ejercicio 3 (33 Puntos)

Para el proceso de deshidrogenación del n-butano para dar 1-buteno a 25°C:



(a) Calcula el ΔH° a partir de los siguientes datos termoquímicos: $\Delta H^\circ_{comb}(C_4H_{10}) = -2878,51$ $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H^\circ_{comb}(C_4H_8) = -2716,00$ $kJ \cdot mol^{-1}$; $\Delta H^\circ_f(H_2O, l) = -285,93$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

Las reacciones a plantear y sus DHs son:

Reacción	Ecuación	$\Delta H / kJ \cdot mol^{-1}$
1	$C_4H_{10}(g) + 6,5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$	-2878,51
2	$C_4H_8(g) + 6O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$	-2716,00
3	$H_2(g) + 0,5O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285,93

La reacción de interés se puede construir a partir de las reacciones 1-3 llegando a que

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = +123,42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(14 Puntos Totales. 9 Puntos plantear correctamente las combustiones, 4 puntos sumar y restar ecuaciones de manera correcta para llegar a la ecuación deseada y 1 punto la resolución numérica)

- (b) Estima el ΔH° para la misma reacción utilizando los valores de energías de enlace proporcionados: $EE(\text{C-C}) = 346 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{C-H}) = 413 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{C=C}) = 602 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EE(\text{H-H}) = 432 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Para resolver este ejercicio deben analizar los tipos de enlaces que hay presentes tanto en reactivos y en productos y estimar el ΔH de la reacción como el producido por romper los enlaces de reactivos (endotérmico) y formar los de productos (exotérmicos).

Enlaces en el reactivo:

3 Enlaces C-C y 10 enlaces C-H.

Energía asociada a romper todos los enlaces = $5168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Enlaces en el producto:

2 Enlaces C-C, 8 enlaces C-H, 1 enlace C=C y 1 enlace H-H.

Energía asociada a formar todos los enlaces = $-5030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Finalmente, $\Delta H = 5168 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 5030 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(9 Puntos Totales. 4 puntos contar enlaces correctamente en reactivos y productos, 4 puntos colocar las contribuciones energéticas con el signo correcto dependiendo de si se forman o rompen enlaces químicos en el proceso analizado, y 1 punto la resolución numérica)

- (c) Calcula el ΔH para la misma reacción a 100°C a partir de los resultado en (a) y los siguientes datos: $C_p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 89,45 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{C}_4\text{H}_8) = 87,78 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2) = 29,26 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Si no pudiste calcular el ítem (a), supone que $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la deshidrogenación del butano.

Este ejercicio requiere que el estudiante escriba la Ley de Hess modificando las temperaturas. El proceso buscado queda descrito de la siguiente manera

Reacción	Ecuación	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}, 25^\circ\text{C}) + \text{H}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C})$	123,42
2	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g}, 100^\circ\text{C})$	6,71



3	$C_4H_8(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 100^\circ C)$	6,58
4	$H_2(g, 25^\circ C) \rightarrow H_2(g, 100^\circ C)$	2,19

Los valores de ΔH para las reacciones 2-4 se calcularon empleando la ecuación $DH = nC_pDT$.

La reacción buscada: $C_4H_{10}(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 25^\circ C) + H_2(g, 25^\circ C)$ puede escribirse como:

$$(1)-(2)+(3)+(4)$$

$$\text{Por lo que } \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 125,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(10 Puntos Totales. 4 Puntos plantear los calentamientos de las especies, 4 puntos sumar las ecuaciones de la forma correcta y 2 puntos la resolución numérica)

Nota: Si el estudiante plantea un ciclo termodinámico está perfecto.

29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

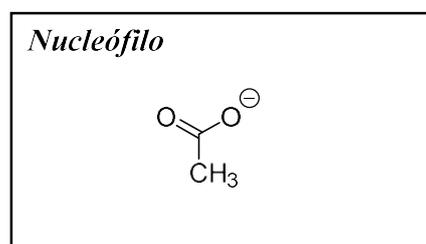
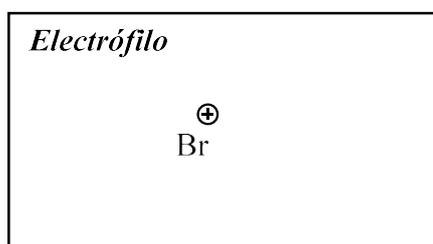
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019

CERTAMEN ZONAL – RESPUESTA - NIVEL 3

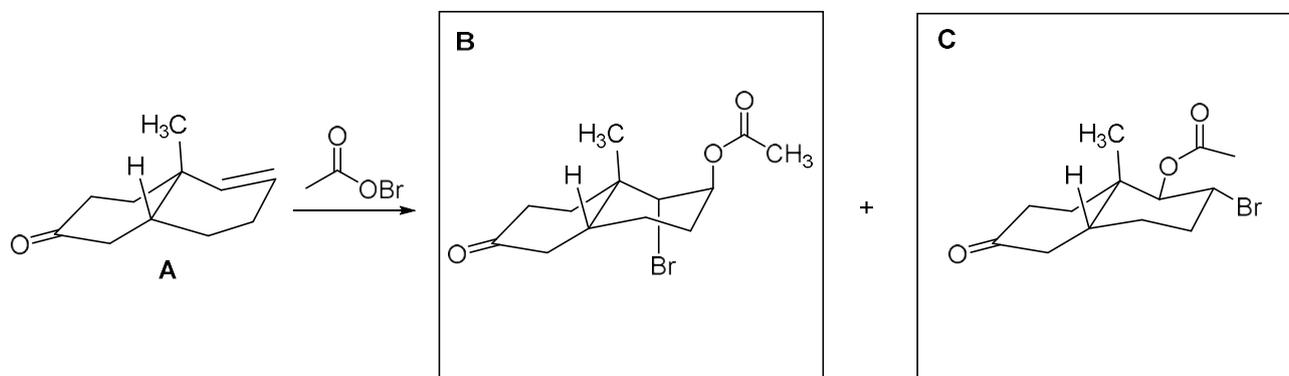
(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

EJERCICIO 1. (35 Puntos)

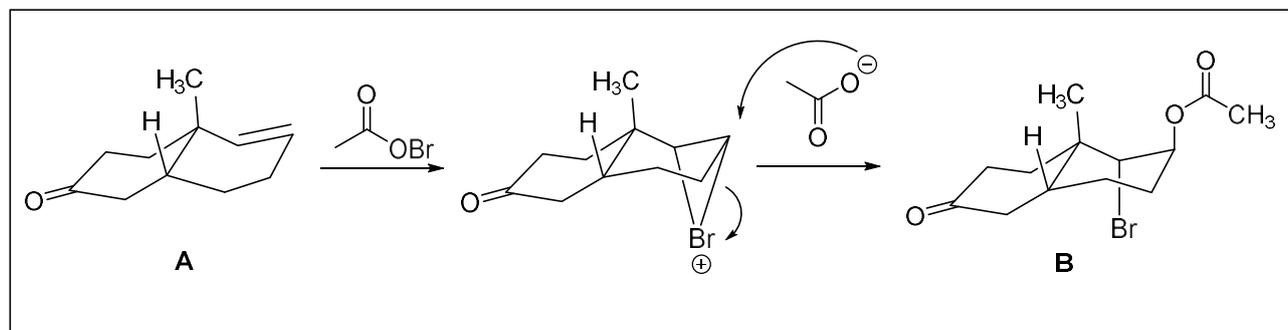
(a) (i) La respuesta correcta se indica en los recuadros. **4 Puntos totales; 2 puntos por cada respuesta correcta.**



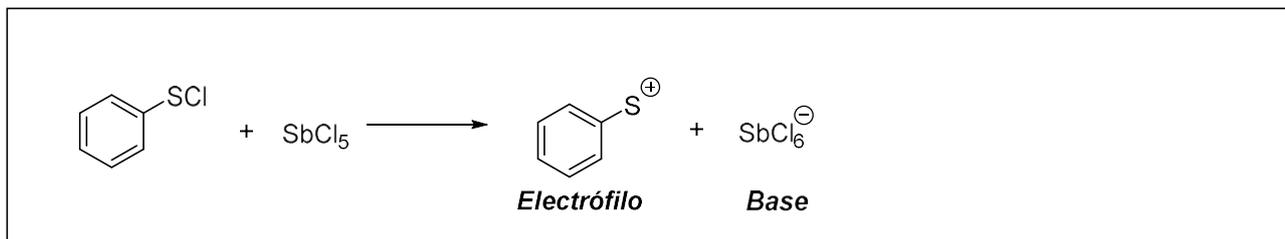
(ii) Dibuje, en los correspondientes recuadros, las estructuras de **B** y **C** indicando la estereoquímica en dichos productos. **10 Puntos totales; 3 puntos por cada estructura correcta; 2 puntos por la estereoquímica correcta en cada compuesto B y C, respectivamente.**



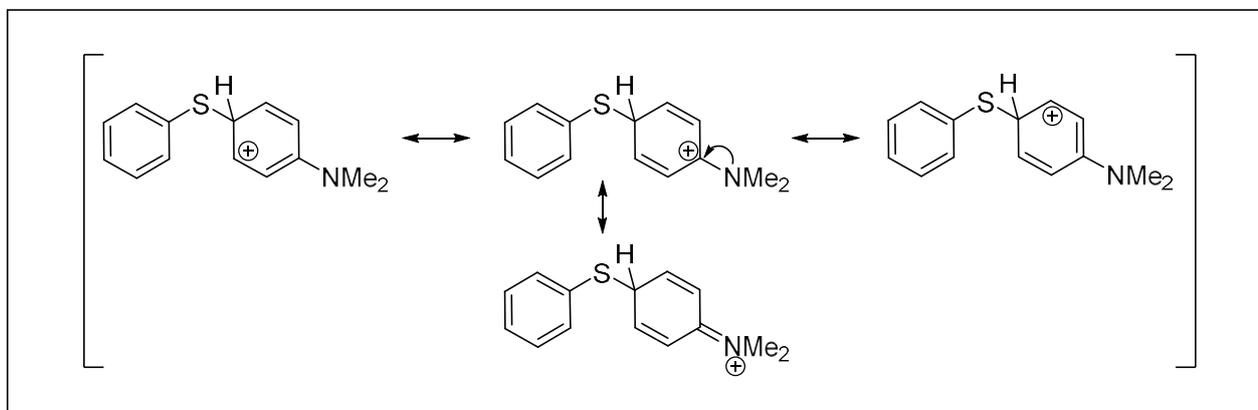
(iii) El mecanismo de reacción se muestra a continuación. **5 Puntos totales.**



(b) (i) La reacción de formación del electrófilo es la siguiente. **2 Puntos.**



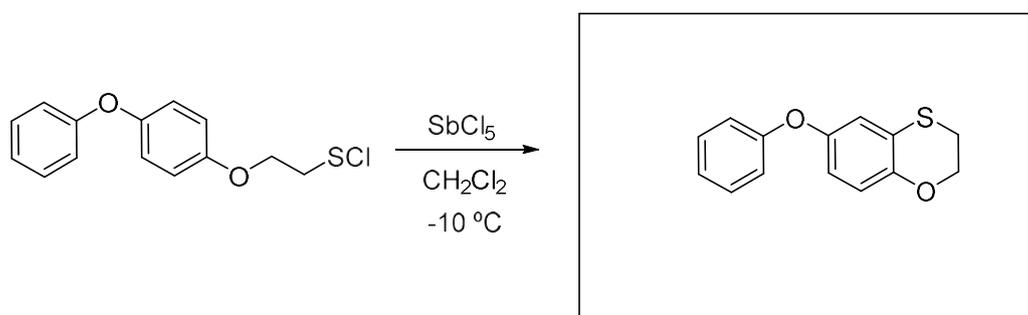
(ii) Las estructuras de resonancia que justifican la formación del compuesto mayoritario son las que se muestran en el esquema. **8 Puntos; 2 puntos por cada estructura resonante correcta.**



(iii) La respuesta correcta es la indicada. **2 Puntos.**



(iv) La estructura del compuesto que se forma es la siguiente. **4 Puntos**



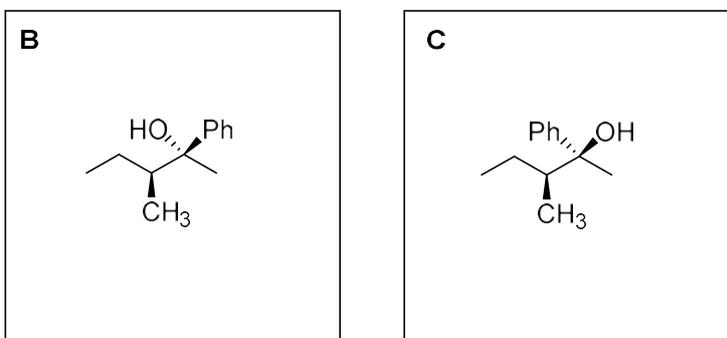
EJERCICIO 2. 34 Puntos

(a) (i) La configuración absoluta del centro estereogénico se indica en el recuadro. **3 Puntos**



(ii) Las estructuras de los productos **B** y **C** se indican en los correspondientes recuadros. **Considerar que las estructuras de los diastéromeros se pueden intercambiar y que el estudiante puede usar cualquier otro tipo de proyección para indicar la estereoquímica (proyección de Newman, proyección de Fischer, proyección de caballete).**

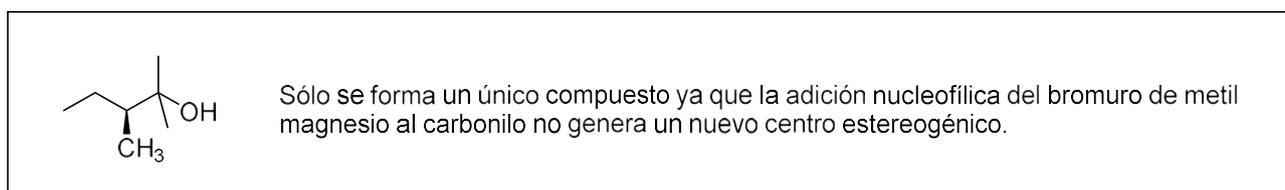
10 Puntos; 5 puntos por cada estructura correcta; restar 2 puntos si no se indica la estereoquímica en cada uno de las estructuras de los productos B y C.



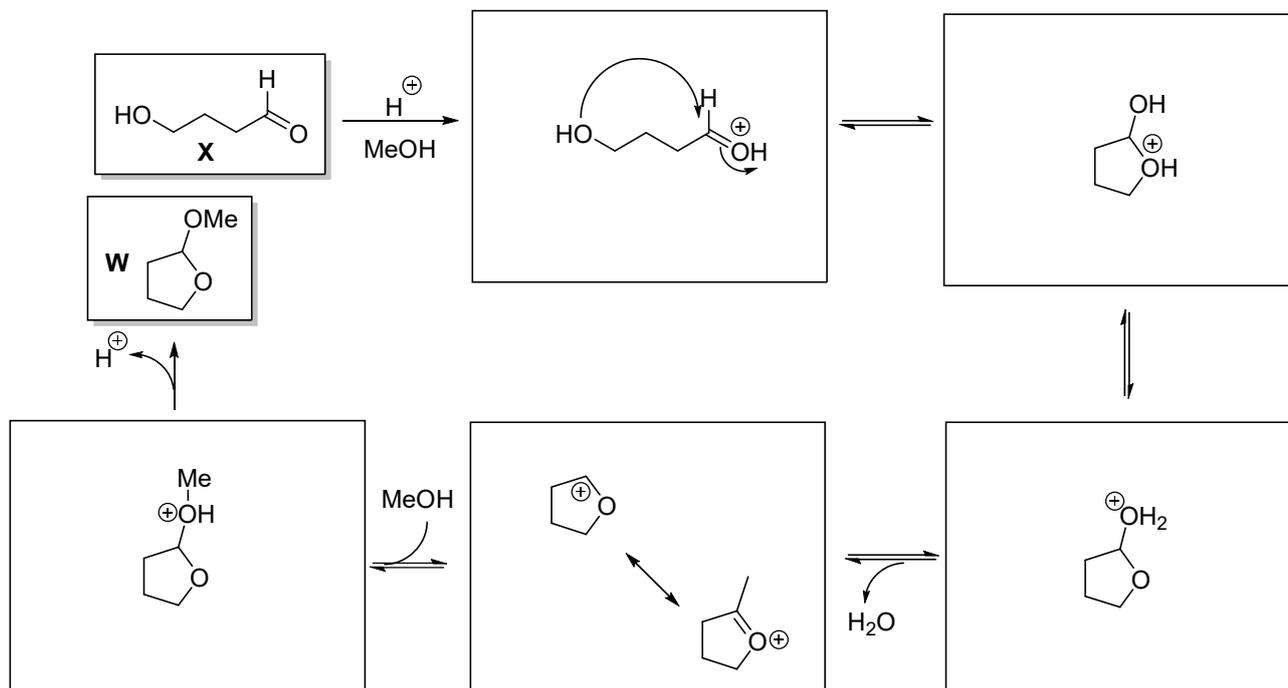
(iii) La respuesta correcta se indica en el correspondiente recuadro. **2 Puntos.**



(iv) La estructura del producto se indica en el recuadro. **4 Puntos. Si el estudiante escribe como si fueran un par de diastéromeros, restar 3 puntos.**



(b) Los intermediarios involucrados para transformar el compuesto **X** en el compuesto **W** se muestran en el esquema. **15 Puntos. 3 puntos por cada intermediario correcto. Restar 2 puntos si el estudiante no plantea las estructuras de resonancia del cuarto intermediario (ión oxonio).**



EJERCICIO 3. (31 puntos)

(a) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos

Sabiendo que se tiene una solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$, que $\text{p}K_a \text{ HAc} = 4,76$ y que $[\text{Ac}^-] = 0,750 \text{ M}$, de la ecuación de Henderson es posible obtener $[\text{HAc}]$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \right)$$

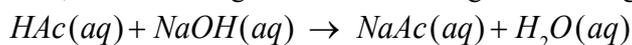
$$5,00 = 4,76 + \log \left(\frac{0,750 \text{ M}}{[\text{HAc}]} \right)$$

Despejando, se obtiene que $[\text{HAc}] = 0,432 \text{ M}$. Luego, la concentración total del *buffer* se obtiene al sumar las concentraciones de $[\text{HAc}]$ y de $[\text{Ac}^-]$ en el equilibrio, es decir, $[\text{buffer}]_t = 0,432 \text{ M} + 0,750 \text{ M}$.

$$[\text{buffer}]_t = 1,182 \text{ M}$$

(b) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos (1 punto por el volumen de la solución de HAc 1,00 M y 4 puntos por m_{NaOH})

Para preparar la solución reguladora solicitada y sabiendo que se necesita una fuente de HAc/Ac^- y, además, que la única con la que se cuenta es con una solución de $[\text{HAc}] = 1,25 \text{ M}$, será necesario agregar $\text{NaOH}(s)$ entre las opciones posibles. De esta manera, la solución reguladora se formará gracias a la siguiente reacción:



Luego, como en el enunciado se dice que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución, entonces para preparar 250,0 mL de la solución reguladora de $\text{pH} = 5,00$ será necesario tomar 250,0 mL de la solución de HAc de concentración 1,00 M. Dada la reacción de neutralización arriba escrita, se cumplirá que:

$$[\text{HAc}] = 1,00 \text{ M} - [\text{Ac}^-]$$

$$[\text{Ac}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000 \text{ mL}}{M_{r,\text{NaOH}} \times 250 \text{ mL} \times L}$$

Por otro lado, de la ecuación de Henderson se puede despejar $[\text{Ac}^-]$:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}\right)$$

$$5,00 = 4,76 + \log\left(\frac{[\text{Ac}^-]}{1,00 \text{ M} - [\text{Ac}^-]}\right)$$

Obteniéndose que $[\text{Ac}^-] = 0,635 \text{ M}$.

Entonces, como se cumple que $[\text{Ac}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}}$, de esta igualdad se despeja m_{NaOH} :

$$[\text{Ac}^-] = 0,635 \text{ M} = [\text{NaOH}]_{\text{agregada}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \times 1000 \text{ mL}}{40 \text{ g mol}^{-1} \times 250 \text{ mL} \times L}$$

Para preparar la solución reguladora requerida, entonces:

Volumen de [HAc] 1,00 M = 250,0 mL

$m_{\text{NaOH}} = 6,35 \text{ g}$

(c) Puntaje parcial del ítem: 1 punto

Como $\text{p}K_a$ de $\text{NH}_4^+ = 9,25 = \text{pH}$, entonces se tiene una solución reguladora equimolar en NH_3 y en NH_4^+ . Dado que la botella dice: “buffer $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M}$ ”, donde $C_{\text{total}} = 0,500 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ y, como se dijo recién, se cumple que $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$, entonces:

$$[\text{NH}_3] = 0,250 \text{ M} = [\text{NH}_4^+]$$

(d) Puntaje parcial del ítem: 7 puntos (2 puntos por plantear correctamente los balances de masa para $[\text{NH}_3]_{\text{buffer pH}=9}$ y $[\text{NH}_4^+]_{\text{buffer pH}=9}$ y 5 puntos por llegar al V_{HCl} correcto)

Al agregar HCl ocurre la siguiente reacción:



Como las concentraciones iniciales (antes de agregar HCl) de NH_3 y de NH_4^+ son $[\text{NH}_3]_0 = [\text{NH}_4^+]_0 = 0,250 \text{ M}$ y dado que al agregar solución de HCl ocurre además una dilución, entonces, teniendo en cuenta la reacción de neutralización escrita arriba, las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ en la solución reguladora de $\text{pH} = 9,00$ estarán dadas por las siguientes expresiones:



$$[NH_3]_{buffer\ pH=9} = \frac{[NH_3]_0 \times V_{buffer\ pH=9,25}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} - \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} = \frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} - \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}$$

$$[NH_4^+]_{buffer\ pH=9} = \frac{[NH_4^+]_0 \times V_{buffer\ pH=9,25}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} + \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{buffer\ pH=9,25} + V_{HCl}} = \frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} + \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}$$

Donde se sigue teniendo una solución reguladora basada en NH_3 y en NH_4^+ ya que el $pH = 9,00$ y $pK_a = 9,25$. Luego, reemplazando en la ecuación de Henderson, es posible obtener el volumen de la solución de HCl necesaria para preparar la solución reguladora de $pH = 9,00$:

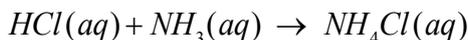
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right)$$

$$9,00 = 9,25 + \log\left(\frac{\frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} - \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}}{\frac{0,250\ M \times 1\ L}{1\ L + V_{HCl}} + \frac{1,25\ M \times V_{HCl}}{1\ L + V_{HCl}}}\right) = 9,25 + \log\left(\frac{0,250\ M \times 1\ L - 1,25\ M \times V_{HCl}}{0,250\ M \times 1\ L + 1,25\ M \times V_{HCl}}\right)$$

Despejando, se obtiene que $V_{HCl} = 56,03\ mL$.

(e) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Como se tiene la misma solución reguladora inicial que en el ítem anterior, al agregar HCl también ocurrirá la misma reacción de neutralización que antes:



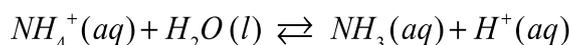
Luego, conviene calcular primero cuáles son las concentraciones de NH_3 y de HCl corregidas por la dilución efectuada, para saber en qué extensión ocurrirá la reacción anterior:

$$[HCl]_{agregada, dil} = \frac{[HCl]_0 \times V_{HCl}}{V_{HCl} + V_{buffer}} = \frac{1,25\ M \times 100\ mL}{600\ mL} = 0,208\ M$$

$$[NH_3]_{dil} = \frac{[NH_3]_0 \times V_{buffer}}{V_{HCl} + V_{buffer}} = \frac{0,25\ M \times 500\ mL}{600\ mL} = 0,208\ M = [NH_4^+]_{dil}$$

Se observa de esta manera que todo el amoníaco será neutralizado y se transformará en NH_4^+ . Entonces, se tendrá una solución de NH_4Cl exclusivamente, cuya concentración total será: $[NH_3]_{dil} + [NH_4^+]_{dil} = 0,416\ M$.

Es decir, el pH será ácido (y claramente ya no se tiene una solución reguladora) y estará dado por la hidrólisis del NH_4^+ :



Para calcular el pH de la solución resultante se puede considerar que como $[NH_4Cl]_{total} \gg K_a\ NH_4^+ \times 1000$, entonces su hidrólisis (es decir, la reacción anterior) ocurrirá en una extensión menor al 1%, cumpliéndose que:

$$[H^+] = \sqrt{K_{aNH_4^+} \times [NH_4Cl]_{dil}}$$

Se obtiene que $[H^+] = 1,53 \times 10^{-5}$ M y entonces **pH = 4,82**.

(f) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos (1 punto por cada respuesta correcta)

i- En la titulación ácido-base de una solución de $[HAc] = 0,500$ M con NaOH de idéntica concentración, se obtiene una buena solución reguladora cuando el volumen de NaOH agregado es idéntico al volumen de la solución de HAc.

F

ii- Si se parte de una solución de $[NH_3] = 0,500$ M y se la lleva a pH = 9,50 mediante el agregado de HCl, se obtiene una solución reguladora del pH.

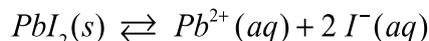
V

iii- Es posible preparar una buena solución reguladora de pH = 7,00 mezclando volúmenes adecuados de soluciones de $[HCN] = 1,00$ M y de $[NaCN] = 1,00$ M ($K_a HCN = 6,2 \times 10^{-10}$).

F

(g) Puntaje parcial del ítem: 2 puntos (1 punto por cada concentración correcta)

Como la solución es saturada en $PbI_2(s)$, entonces está presente el siguiente equilibrio:



Se cumple, entonces que: $[Pb^{2+}] = S$ y que $[I^-] = 2S$, donde S es la solubilidad del $PbI_2(s)$.

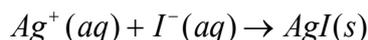
A partir de la expresión del producto de solubilidad de esta sal, es posible obtener S y, de ella, las concentraciones de Pb^{2+} y de I^- en el equilibrio:

$$K_{ps} = 7,94 \times 10^{-9} = [Pb^{2+}] \times [I^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

De esta manera: $S = 1,26 \times 10^{-3}$ M y entonces **$[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3}$ M y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3}$ M**.

(h) Puntaje parcial del ítem: 5 puntos

Como se parte de la solución saturada en $PbI_2(s)$, entonces ya se sabe que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3}$ M y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3}$ M. Luego, al agregar $AgNO_3(s)$ puede ocurrir la siguiente reacción:



Donde $K_{ps} AgI = [Ag^+] \times [I^-] = 8,32 \times 10^{-17}$.

Se agregaron 15 mg de $AgNO_3(s)$, los cuales equivalen a $8,83 \times 10^{-5}$ mol de $AgNO_3(s)$. En los 50,0 mL de solución, la concentración total de Ag^+ será entonces $1,77 \times 10^{-3}$ M.

Planteemos los balances de masa:

$$[Ag^+]_{total} = 1,77 \times 10^{-3} M = [Ag^+] + AgI(s)$$

$$[I^-]_{total} = 2,52 \times 10^{-3} M = [I^-] + AgI(s)$$

Como se puede ver, la concentración de Ag^+ total agregada es menor a la concentración total de I^- . Dado que el AgI es una sal con una muy baja solubilidad en agua pura, supondremos que toda la Ag^+ agregada precipitará como AgI . De esta manera $AgI(s) = 1,77 \times 10^{-3} M$. Reemplazando en el balance de masa de I^- , obtenemos la concentración de I^- que permanece en solución: $[I^-] = [I^-]_{total} - AgI(s) = 7,5 \times 10^{-4} M$.

Reemplazando con $[I^-] = 7,5 \times 10^{-4} M$ en la expresión del K_{ps} de AgI , es posible obtener $[Ag^+]$:

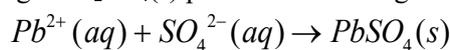
$$K_{ps} = 8,32 \times 10^{-17} = [Ag^+] \times [I^-] = [Ag^+] \times 7,5 \times 10^{-4}$$

Se obtiene entonces que $[Ag^+] = 1,11 \times 10^{-13} M$, y se ve que esta concentración es efectivamente despreciable frente a $AgI(s)$. Es decir, toda la $Ag(I)$ agregada precipita en forma de $AgI(s)$ como se había supuesto.

Entonces, $n_{AgI(s)} = 8,83 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

(i) Puntaje parcial del ítem: 3 puntos

Como aquí también se parte de una solución saturada en $PbI_2(s)$, entonces ya se sabe que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} M$ y $[I^-] = 2,52 \times 10^{-3} M$. Luego, al agregar $Na_2SO_4(s)$ puede ocurrir la siguiente reacción:



Luego, nos piden determinar la concentración de SO_4^{2-} que tendrá que alcanzarse en solución para que comience a precipitar $PbSO_4(s)$. Es decir, corresponde a la concentración de SO_4^{2-} tal que $[Pb^{2+}] = 1,26 \times 10^{-3} M$ y vale la expresión del K_{ps} de $PbSO_4$. Planteándola, es posible obtener $[SO_4^{2-}]$:

$$K_{ps} = 6,31 \times 10^{-7} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 1,26 \times 10^{-3} \times [SO_4^{2-}]$$

Obteniéndose que $[SO_4^{2-}] = 5 \times 10^{-4} M$.