

Examen Nacional de Nivel 2BIS - 30^a Olimpiada Argentina de Química

Problema 1 - Interacciones

Parte 1A

En una solución "ideal" de dos líquidos A y B miscibles entre sí, los volúmenes son aditivos (es decir, el volumen de solución es exactamente la suma de los volúmenes de A y de B empleados para prepararla).

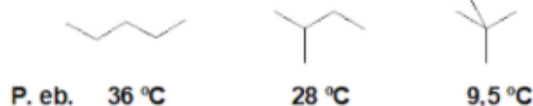
Indica cuál de las siguientes afirmaciones explica este fenómeno:

- Las energías de interacción intermolecular A-A y B-B son apreciables y distintas entre sí, pero las A-B son insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.
- Las energías de interacción intermolecular A-A, A-B y B-B son apreciables y similares en magnitud entre sí.
- Las energías de interacción intermolecular A-A y B-B son apreciables y similares entre sí, pero las A-B son insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.
- Todas las otras opciones son incorrectas.
- Las energías de interacción intermolecular A-A, B-B y A-B son todas insignificantes y puede considerárselas iguales a cero.

Borrar la selección

Parte 1B

Se ha observado el siguiente hecho experimental:



Se desea justificar dicha tendencia a través de las siguientes afirmaciones. Elige todas las afirmaciones que consideras correctas.

- Las fuerzas de London producen un aumento del Pto. de fusión.
- Ninguna de las otras afirmaciones es válida.
- Al aumentar el grado de ramificación del compuesto disminuye el P.eb.
- Al aumentar el puente de hidrógeno entre las moléculas se produce una disminución del P.eb.
- Al aumentar el volumen de la molécula se produce un aumento del P.eb.
- Al aumentar la ramificación del compuesto aumenta el P.eb.
- Al aumentar el grado de ramificación disminuyen las fuerzas intermoleculares y entonces disminuye el P.eb.

Problema 2 - Termodinámica

Parte 2A

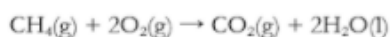
Utilizando los datos tabulados a continuación, marca las respuestas correctas (¡puede ser más de una!):

$T = 298,15 \text{ K}$	$\Delta G^\circ, [\text{kJ mol}^{-1}]$	$\Delta S^\circ, [\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-32,9	-173,8
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	68,1	-53
$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	209,2	58,7

- La síntesis de eteno por hidrogenación de etino es favorecida por un aumento de la temperatura.
- Es posible sintetizar eteno a 25°C por deshidrogenación de etano.
- La síntesis de eteno por deshidrogenación de etano es favorecida por un aumento de la temperatura.
- Es posible sintetizar eteno a 25 °C por reacción de etino con hidrógeno.

Parte 2B

Estima el valor la entalpía de combustión molar estándar ($\Delta H^\circ_{\text{comb}}$) del metano



exclusivamente a partir de los siguientes datos:

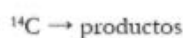
$\Delta H^\circ_{\text{vaporización}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Energías de Enlace: $\text{EE}(\text{C-H}) = 411 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{EE}(\text{O-H}) = 459 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{EE}(\text{O=O}) = 494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{EE}(\text{C=O}) = 799 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 883 kJ/mol
- 842.5 kJ/mol
- 883 kJ/mol
- 761.5 kJ/mol
- 842.5 kJ/mol
- 761.5 kJ/mol

Borrar la selección

Problema 3 - Cinética Química

Si bien el carbono presente en el planeta se encuentra distribuido fundamentalmente en forma de los isótopos ^{12}C (~98,9% de los átomos) y ^{13}C (~1,1% de los átomos), todos los sistemas que contienen carbono poseen una pequeña fracción del isótopo radioactivo ^{14}C , el cual se descompone espontáneamente siguiendo una cinética de orden 1 con $t_{1/2} = 5730$ años.



$$N = N_0 e^{-kt} ; t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Son los rayos cósmicos los que generan este isótopo en la atmósfera en forma de $^{14}\text{CO}_2$, siendo luego el ciclo natural del carbono el que termina generando que el mismo se mezcle con los otros isótopos más abundantes en todos los sistemas del planeta, en particular los seres vivos.

Al ser radiactivo, el ^{14}C puede cuantificarse empleando medidores de radiactividad que cuantifican "desintegraciones" las cuales resultan proporcionales a su concentración. Teniendo en cuenta las características propias del ciclo del carbono, las plantas suelen poseer una concentración constante de ^{14}C tal que presenta 13,6 desintegraciones de ^{14}C por minuto por gramo de carbono. Cuando una planta muere, la misma deja de formar parte de este ciclo y la concentración de ^{14}C disminuye lentamente.

Parte 3A

En 1983, se midieron 12,0 desintegraciones de ^{14}C por minuto por gramo de carbono para una pieza de madera que pertenecía a un barco Vikingo. ¿En qué año se taló el árbol con el que se construyó el barco? Elije la respuesta que consideres correcta.

- El árbol se taló en el año 10 DC
- El árbol se taló en el año 1207 DC
- El árbol se taló en el año 948 DC
- El árbol se taló en el año 398 AC
- Ninguna de las opciones es correcta

Borrar la selección

Parte 3B

Suponiendo que el medidor de decaimiento presenta un error instrumental de 0,2 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. ¿Cuál es el rango de años en que se taló el árbol? Llamaremos año "X" al año elegido como respuesta de la Parte a de este ejercicio.

- El árbol fue talado en el rango (X-139 años ; X+137 años)
- El árbol fue talado en el rango (X-137 años ; X+139 años)
- El árbol fue talado en el rango (X-139 años ; X+139 años)
- El árbol fue talado en el rango (X-137 años ; X+137 años)

Borrar la selección

Parte 3C

Analiza si la siguiente afirmación es Verdadera o Falsa, indicando la opción correcta:

El tiempo de vida media para la descomposición del ^{14}C depende de cómo esté definida la estequiometría del proceso, puesto que $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$, y de ese modo el tiempo de vida media para la reacción " $^{14}\text{C} \rightarrow \text{productos}$ " vale el doble que el de la misma reacción escrita de la siguiente manera: " $2^{14}\text{C} \rightarrow 2(\text{productos})$ ".

- Falso, ya que la constante de velocidad "k" no es constante y depende de cómo está balanceado el proceso.
- Falso, ya que el tiempo de vida media para la segunda reacción vale la mitad del de la primera reacción, no el doble.
- Verdadero, ya que como la constante de velocidad "k" es constante, necesariamente el tiempo de vida media del proceso debe modificarse de acuerdo a la forma con que se balanceado la ecuación.
- Verdadero, porque si bien el tiempo de vida media vale el doble, también el factor "a" se duplica de tal modo que la ecuación sigue valiendo.

Borrar la selección

Problema 4: Estructura Electrónica

La molécula N_2O podría presentarse en forma de isómeros con diferente conectividad: N-N-O y N-O-N.

Un estudiante que busca describir la estructura electrónica del N-N-O dibuja las siguientes estructuras de Lewis:

Estructura 1	Estructura 2	Estructura 3
$:\ddot{\text{O}}::\text{N}::\text{N}::$	$:\text{N}::\text{N}::\ddot{\text{O}}::$	$:\ddot{\text{N}}::\text{N}::\text{O}::$

Parte 4A

¿Cuáles de las estructuras presentadas tiene un peso apreciable en la descripción del enlace?

Elije la opción que consideras correcta.

- Solo la Estructura 2 tiene peso apreciable.
- Ninguna de las estructuras tiene peso apreciable.
- Solo las Estructuras 1 y 3 tienen peso apreciable.
- Solo las Estructuras 2 y 3 tienen peso apreciable.
- Solo la Estructura 3 tiene peso apreciable.
- Solo las Estructuras 1 y 2 tienen peso apreciable.
- Solo la Estructura 1 tiene peso apreciable.

Borrar la selección

Parte 4B

¿Cuál crees que es el isómero más estable? ¿N-N-O o N-O-N? Elije la opción que consideras correcta.

- Ambos isómeros presentan estabilidades comparables.
- El isómero más estable es el que presenta conectividad N-N-O.
- El isómero más estable es el que presenta conectividad N-O-N.

Borrar la selección

Parte 4C

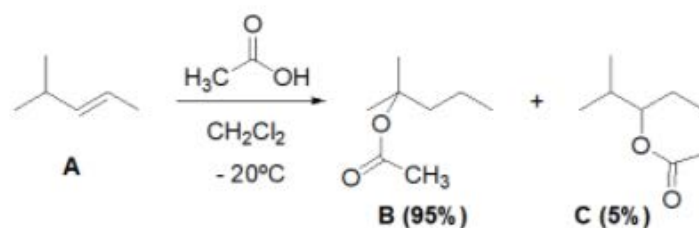
En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, ¿cómo se describen los enlaces $N_1=N_2$ en la Estructura 1 presentada para el isómero con conectividad N_1-N_2-O ? Elije la opción que consideras correcta.

- $\sigma(sp(N1)-sp(N2)) + \pi(p(N1)-p(N2))$
- $\sigma(p(N1)-p(N2)) + \pi(p(N1)-p(N2))$
- $\sigma(sp(N1)-sp^2(N2)) + \pi(p(N1)-p(N2))$
- $\sigma(p(N1)-sp^2(N2)) + \pi(p(N1)-p(N2))$
- $\sigma(p(N1)-sp(N2)) + \pi(p(N1)-p(N2))$

Borrar la selección

Problema 5: Química Orgánica - Reactividad

Se cuenta con el siguiente resultado experimental:



Elije la opción que consideres correcta para completar cada una de las siguientes afirmaciones:

Parte 5A. La reacción sigue un mecanismo

-de eliminación unimolecular
-de adición electrofílica.
-de sustitución electrofílica aromática.
-de adición nucleofílica.
-de sustitución nucleofílica

Borrar la selección

Parte 5B. El producto "B" que se obtiene en la reacción es el mayoritario porque

-el anión formado es el más estable y el grupo acetato ataca dicho centro.
-el carbocatión formado es el más estable y el grupo acetato ataca dicho centro.
-el carbocatión formado durante la reacción es primario.

Borrar la selección

Parte 5C. El compuesto "C" es el producto minoritario porque.....

-el carbocatión formado es secundario.
-el solvente de reacción es diclorometano y no metanol.
-el carbanión secundario que se forma es un intermediario poco reactivo.
-el carbocatión formado es secundario y se reordena a un carbocatión terciario.

Borrar la selección

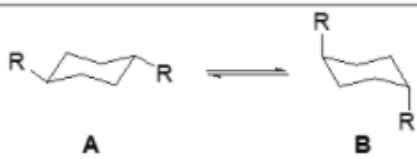
Parte 5D. El electrófilo de la reacción es

-el diclorometano.
-el protón (H^+).
-el agua (H_2O).
-el ácido acético ($CH_3C(O)OH$).
-el alqueno.

Borrar la selección

Problema 6: Química Orgánica - Equilibrio Conformacional

En el laboratorio de Química se estudió el equilibrio conformacional que se muestra en la Tabla. Además, se determinaron experimentalmente los siguientes valores de energía de interacción 1,3-diaxial para cada grupo R.

Equilibrio Conformacional	Interacción 1,3-diaxial (H-----R)	Energía (kcal.mol ⁻¹)
	H---Me	0,9
	H---Et	1,0
	H---i-Pr	1,1
	H---Ph	1,5
	H---t-Bu	2,7

Parte 6A. Elije todas las afirmaciones que consideras correctas:

- En el equilibrio la mezcla de conformémeros está desplazada en un 72 % hacia el conformémero A cuando el grupo R es isopropanol.
- Los valores de las energías 1;3-diaxial no están correctamente medidos.
- La interacción 1;3-diaxial no afecta al equilibrio conformacional.
- Todas las otras opciones son incorrectas.
- En el equilibrio la mezcla de conformémeros está constituida por 60 % de A y 40 % de B cuando el grupo R es metilo.
- El conformémero A está presente en un 95 % en la mezcla conformacional cuando R es el grupo t-butilo.