



32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL INICIAL
RESPUESTAS

Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. En todos los casos, puedes considerar que los gases se comportan idealmente.

Datos útiles:

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

Densidad: $\rho = m/V$

Ecuación de gases ideales: $P V = n R T$

Constante de los gases: $R = 0,08314 \text{ bar L / (K mol)}$

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

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg}$

Ejercicio 1 (Puntaje: 8 Puntos.)

La pelota elegida para el campeonato mundial de fútbol a realizarse en Qatar este año es el modelo “Al Rihla”. Inflada con N_2 hasta una presión de 1 bar a 20°C , esta tiene un peso de 450,0 g. Sabiendo que el volumen interior de la pelota es de 6040 mL, determina la masa de la pelota desinflada. (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte). **(Dentro del recuadro se presenta el puntaje parcial para cada paso de la resolución bien planteado y resuelto)**

Tenemos como información la masa de la pelota inflada, que a su vez viene dada por:

$$m(\text{pelota inflada}) = m(\text{pelota desinflada}) + m(\text{gas}) \text{ (2 puntos)}$$

Donde $m(\text{gas})$ es la masa del gas (N_2) en su interior. Utilizando la ecuación de gases ideales, se obtiene:

$$m(\text{gas}) = \frac{p V M r(\text{N}_2)}{R T} = \frac{1 \text{ bar} \times 6040 \text{ mL} \times 28,0134 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}}{0,08314 \frac{\text{bar L}}{\text{K mol}} \times 293,15 \text{ K}} \text{ (3 puntos)}$$

$$m(\text{gas}) = 6,9 \text{ g (1 punto)}$$

Luego, la masa de la pelota desinflada es:

$$m(\text{pelota desinflada}) = m(\text{pelota inflada}) - m(\text{gas}) = 450,0 \text{ g} - 6,9 \text{ g}$$

$$m(\text{pelota desinflada}) = 443,1 \text{ g (2 puntos)}$$



Ejercicio 2 (Puntaje total: 10 Puntos.)

La sal de mesa es considerada “con contenido reducido en sodio” si el porcentaje de sodio en masa (% m/m) en dicha sal es al menos cuatro veces menor que en la sal de mesa común (el %m/m de Na en la sal de mesa común es 39,3 %). Se tienen 130,0 g de una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio en una relación 50,0 g KCl cada 100,0 g de NaCl. Se le adicionan a esta mezcla 50,0 g de sal de mesa común. Para la mezcla final obtenida: (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)

- (a) Calcula la masa de sodio presente en ella. **(8 Puntos)**
- (b) Determina el % m/m de sodio en la mezcla final y justifica si puede considerarse, según el criterio indicado, “con contenido reducido en sodio”. **(2 Puntos)**

(Si resolvió incorrectamente (a), pero el resultado de (b) es consistente con su respuesta en (a), otorgar puntaje completo en (b))

(Dentro del recuadro se presenta el puntaje parcial para cada paso de la resolución bien planteado y resuelto)

(a) La mezcla inicial contiene 50 g KCl por cada 100 g de NaCl. Equivalentemente, hay presentes 100 g de NaCl por cada 150 g de mezcla. Por lo tanto, la masa de NaCl en la mezcla final es:

$$m(\text{NaCl en mezcla}) = 130,0 \text{ g} \times \frac{100,0 \text{ g}}{150,0 \text{ g}} + 50,0 \text{ g} = 136,7 \text{ g} \text{ (3 puntos)}$$

El M_r del NaCl es 58,4428 g/mol y la A_r del Na es 22,9898 g/mol. Esto quiere decir que cada 58,4428 g de NaCl, hay presentes 22,9898 g de Na. La masa de sodio en la mezcla es entonces:

$$m(\text{Na en mezcla}) = 136,7 \text{ g} \times \frac{22,9898 \text{ g}}{58,4428 \text{ g}} = 53,7 \text{ g} \text{ (5 puntos)}$$

(b) Teniendo en cuenta que la masa total de mezcla es igual a 180 g, el porcentaje de Na en masa en la mezcla final es:

$$\% \text{ Na (mezcla)} = \frac{53,7 \text{ g}}{180 \text{ g}} \times 100 = 29,9$$

Luego, como 29,9 no es menor que $(39,3/4) = 9,8$, decimos que la mezcla no cumple los requisitos para ser considerada “con contenido reducido en sodio”.

Ejercicio 3 (Puntaje: 6 Puntos.)

Los aminoácidos esenciales son moléculas fundamentales e indispensables para la formación de proteínas en nuestro organismo. El triptófano es un aminoácido esencial de fórmula molecular



$C_{11}H_{12}N_2O_2$, y juega un rol crucial en las propiedades fluorescentes de las proteínas. ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 20,0 mg de triptófano? (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)

(Dentro del recuadro se presenta el puntaje parcial para cada paso de la resolución bien planteado y resuelto)

Primero calculamos la masa molar del compuesto:

$$Mr = 204,2264 \text{ g/mol (1 punto)}$$

El número de moles de hidrógeno por mol de triptófano es de 12 (1 punto) y, a su vez, cada mol de H consiste en un número de Avogadro de átomos de H. Luego:

$$n^{\circ} \text{ de átomos de H} = \frac{20 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}}}{204,2264 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times 12 \times 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}}$$

$$n^{\circ} \text{ de átomos de H} = 7,0745 \times 10^{20} \text{ átomos (4 puntos)}$$

Ejercicio 4 (Puntaje total: 6 Puntos.)

Se tiene una muestra de 150,0 g de sulfato de cobre (II) (cuya masa molar es 159,6086 g/mol):

(Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)

- (a) Escribe la fórmula molecular del compuesto. **(2 Puntos)**
- (b) Calcula el número de moles de compuesto contenidos en 250 mL de una solución acuosa que contiene 20,7 g de sulfato de cobre (II) en 100 mL de solución. **(4 Puntos.)**

(a) $CuSO_4$

(b) La masa molar del compuesto es 159,6086 g/mol, por lo tanto los moles (n) en 250 mL de solución son:

$$n = \frac{20,7 \text{ g}}{159,6086 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \times \frac{250 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}$$

$$n = 0,32 \text{ mol}$$

Ejercicio 5 (Puntaje total: 9 Puntos)

A partir de la combustión completa de 90 mg de un compuesto orgánico formado únicamente por C, H y O, se obtuvieron 132 mg de CO_2 y 54 mg de H_2O . Asumiendo que el compuesto fue convertido completamente en productos (CO_2 y H_2O) y que reaccionaron 0,0030 moles de O_2 durante la combustión: (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)



- (a) Determina la fórmula mínima del compuesto. (7 Puntos)
- (b) Sabiendo que la molécula del compuesto tiene 12 átomos en total, determina su fórmula molecular. (2 Puntos)
- (Si resolvió incorrectamente (a), pero el resultado de (b) es consistente con su respuesta en (a), otorgar puntaje completo en (b))
- (Dentro del recuadro se presenta el puntaje parcial para cada paso de la resolución bien planteado y resuelto)

(a) Teniendo en cuenta que $M_r(\text{CO}_2) = 44,0096 \text{ g/mol}$ y $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,0153 \text{ g/mol}$, tenemos que los moles, n , obtenidos de cada elemento son:

$$n(\text{C}) = 132 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1}{44,0096 \text{ g/mol}} = 0,0030 \text{ mol (1 punto)}$$

$$n(\text{H}) = 54 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{2}{18,0153 \text{ g/mol}} = 0,0060 \text{ mol (1 punto)}$$

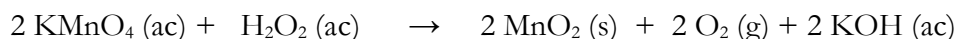
$$n(\text{O})_{\text{totales}} = n(\text{C}) \times 2 + \frac{n(\text{H})}{2} = 0,0090 \text{ mol (1 punto)}$$

De estos moles de oxígeno, una cierta cantidad pertenece al compuesto orgánico, y otra al oxígeno molecular consumidos durante la combustión. Entonces, los moles de oxígeno en el compuesto orgánico son $0,0090 \text{ mol} - 2 \times 0,0030 \text{ mol} = 0,0030 \text{ mol}$ (1 punto). De aquí, se deduce que la fórmula mínima del compuesto es CH_2O . (3 puntos)

(b) Como nos dicen que la molécula tiene 12 átomos en total, obtenemos que la fórmula molecular del compuesto es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

Ejercicio 6 (Puntaje: 9 Puntos. 3 Puntos por cada respuesta correcta)

Considerando la reacción de oxidación del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por KMnO_4 :



Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F): (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo indicar tus respuestas en los casilleros correspondientes)

- (a) La oxidación de 2 moles de KMnO_4 da lugar a la formación de 173,9 g totales de producto.
- (b) Por cada 316,1 g de KMnO_4 consumidos, se forman 2 moles de KOH .
- (c) La cantidad de O_2 liberada por la reacción de 2 moles de KMnO_4 ocupa, en condiciones normales de presión y temperatura, un volumen de 22,4 L.

F
V
F



Ejercicio 7 (Puntaje: 6 Puntos)

Se tiene una cierta cantidad de O_2 en un recipiente de 29,0 L conectado a un manómetro de Hg que permite determinar la presión ejercida por el gas en su interior. A $17^\circ C$ el manómetro marca 520 mm Hg. ¿Qué masa adicional de O_2 debe adicionarse al recipiente, a temperatura constante, para triplicar la presión? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 53,3 g ☒ (b) 80,0 g ☐ (c) 26,7 g ☐ (d) 1,7 g ☐

Ejercicio 8 (Puntaje: 6 Puntos)

A 600 K un gas X contenido en un recipiente cerrado ejerce una presión de 2211 mm Hg y su densidad es 2,60 g/L. ¿Cuánto vale la masa molar de X? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 32,0 g/mol ☐ (b) 28,0 g/mol ☐ (c) 44,0 g/mol ☒ (d) 48,0 g/mol ☐

Ejercicio 9 (Puntaje: 6 Puntos)

¿Cuántos gramos de oxígeno hay presentes en 35,0 cm³ de solución 0,05 M de $KMnO_4$? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 0,03 g ☐ (b) 0,11 g ☒ (c) 0,22 g ☐ (d) 0,007 g ☐

Ejercicio 10 (Puntaje: 6 Puntos)

Una solución contiene 90,0 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH , en 500 mL de etanol (cuya densidad es 0,789 g/mL). ¿Cuál es molalidad de ácido benzoico en dicha solución? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 1,87 ☒ (b) 1,16 ☐ (c) 1,47 ☐ (d) 1,52 ☐

Ejercicio 11 (Puntaje: 6 Puntos)

Si se disuelven 30,9 gramos de $Ca(NO_3)_2 \cdot (H_2O)_4$ en agua hasta obtener 2 L de solución. ¿Cuál es la concentración de dicha solución expresada en gramos de $Ca(NO_3)_2$ por litro de solución? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 15,45 ☐ (b) 10,7 ☒ (c) 30,90 ☐ (d) 22,2 ☐



Ejercicio 12 (Puntaje: 6 Puntos. 3 Puntos por cada respuesta correcta. Si alguna respuesta es incorrecta, 0 Puntos)

La concentración del ion yoduro en una solución de yoduro de magnesio es $2,0 \times 10^{-2}$ M. Asumiendo que el yoduro de magnesio es el único soluto en la solución, es correcto entonces, clasificar a esta solución como: (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar todas las opciones que consideres correctas en esta hoja)

- (a) $4,0 \times 10^{-2}$ M de Mg^{2+} ☐ (b) $1,0 \times 10^{-4}$ M de MgI_2 ☐ (c) $2,0 \times 10^{-2}$ M de MgI_2 ☐
(d) $1,0 \times 10^{-2}$ M de MgI_2 ☒ (e) $2,0 \times 10^{-2}$ M de Mg^{2+} ☐ (f) $1,0 \times 10^{-2}$ M de Mg^{2+} ☒

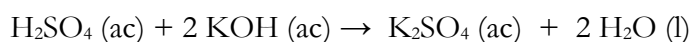
Ejercicio 13 (Puntaje: 8 Puntos)

¿Cuántos moles de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, deben disolverse en 150,0 mL de agua (cuya densidad es 1,00 g/mL) para que la fracción molar de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ sea igual a 0,25? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar todas las opciones que consideres correctas en esta hoja)

- (a) 0,25 mol ☐ (b) 8,33 mol ☐ (c) 2,78 mol ☒ (d) 24,98 mol ☐

Ejercicio 14 (Puntaje: 8 Puntos)

La siguiente ecuación química describe la reacción de neutralización entre ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e hidróxido de potasio, KOH:



¿Qué volumen de solución de ácido sulfúrico 91 %m/m (cuya densidad es 1,81 g/mL) debe adicionarse a una solución que contiene $2,0 \times 10^{-2}$ moles de hidróxido de potasio, para formar $1,0 \times 10^{-2}$ moles de sulfato de potasio? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 0,6 mL ☒ (b) 1,2 mL ☐ (c) 0,3 mL ☐ (d) 2,0 mL ☐



32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1
RESPUESTAS

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.

$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $0^\circ\text{C} \equiv 273,15 \text{ K}$.

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:

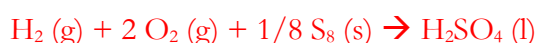
Los puntos de los cálculos se asignan a cada cálculo individual. Si el/la estudiante realiza un cálculo correcto con un número incorrecto obtenido de un paso anterior, el cálculo se considera correcto. De lo contrario se estaría penalizando dos veces por el mismo error. En ningún caso se penalizan errores de redondeo o de falta de unidades. En ningún caso el puntaje asignado a un ítem podrá ser inferior a 0 puntos.

Ejercicio 1 (40 Puntos)

Se encontraron en un manual distintos valores para la entalpía de formación estándar a 25°C ($\Delta H^\circ_f (25^\circ\text{C})$) del ácido sulfúrico:

$\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{l})$ puro	$-814,0 \text{ kJ mol}^{-1}$
H_2SO_4 (ac, solución 1): 1 mol H_2SO_4 + 1 mol H_2O	$-841,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
H_2SO_4 (ac, solución 2): 1 mol H_2SO_4 + 100 mol H_2O	$-887,7 \text{ kJ mol}^{-1}$
H_2SO_4 (ac, solución 3): 1 mol H_2SO_4 + 1000 mol H_2O	$-892,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

a) Escribir la ecuación química que representa la reacción de formación del ácido sulfúrico líquido (puro). Tené en cuenta que el H_2 y el O_2 son gases a 25°C , mientras que el azufre es un sólido formado por moléculas de S_8 .



3 puntos por incluir todas las especies correctas. No se asignan puntos parciales (están todas las especies correctas, o no lo están).



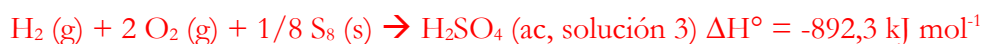
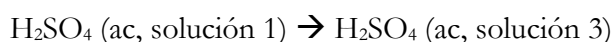
4 puntos por balanceo. No se asignan puntos parciales por índices correctos (la reacción está balanceada o no lo está). Si balancea correctamente en base a especies incorrectas, el balanceo se considera correcto.

Restar 1 punto por cada estado de agregación equivocado u omitido, hasta un máximo de 2 (no restar más de 2 puntos por estados de agregación).

Restar 3 puntos si balancea para una cantidad distinta de moles de H_2SO_4 .

7 puntos totales. En ningún caso el puntaje podrá ser inferior a 0 puntos.

b) Calcular la variación de entalpía involucrada en el proceso de diluir la solución 1 hasta la concentración de la solución 3, es decir el ΔH° para:



$$\Delta H^\circ = -892,3 \text{ kJ mol}^{-1} - (-841,8 \text{ kJ mol}^{-1}) = -50,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4 puntos por comprender cuáles son los dos procesos involucrados (2 puntos cada uno; no es necesario que escriba explícitamente las ecuaciones).

2 puntos por asignarle a cada proceso el “sentido” correcto (1 punto cada uno).

1 punto por operar matemáticamente y llegar al resultado final.

7 puntos totales.

c) Calcular la concentración de H_2SO_4 en la solución 2, cuya densidad es $1,03 \text{ g cm}^{-3}$. Expresá tu resultado en:

i – % m / m.

$$1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4 \equiv 98,1 \text{ g (1 punto)}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} \equiv 18,0 \text{ g (1 punto)} \rightarrow 100 \text{ mol H}_2\text{O} \equiv 1800 \text{ g (1 punto)}$$

$$(98,1 \text{ g} / 1898,1 \text{ g}) \times 100 = 5,2 \% (3 \text{ puntos})$$

Cualquier otro razonamiento válido se considera correcto.

6 puntos totales.

ii – Molaridad.

$$\delta = m / V = 1898,1 \text{ g} / V = 1,03 \text{ g cm}^{-3} \rightarrow V = 1842,8 \text{ cm}^3 \equiv 1,843 \text{ L (3 puntos)}$$

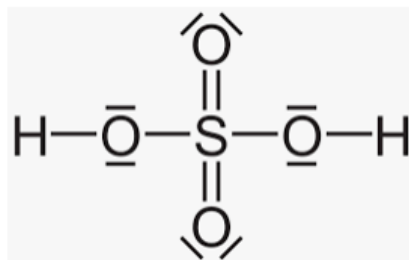
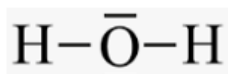


1 mol / 1,843 L = 0,543 M (3 puntos)

Cualquier otro razonamiento válido se considera correcto.

6 puntos totales.

d) En la siguiente figura se muestran las estructuras de Lewis del agua y del ácido sulfúrico:



i – Completar la siguiente tabla referida a las geometrías de estas moléculas:

	Geometría electrónica	Geometría molecular
H ₂ O	Tetraédrica	Angular
H ₂ SO ₄ (átomo de S)	Tetraédrica	Tetraédrica
H ₂ SO ₄ (átomo de O unido a H)	Tetraédrica	Angular

1 punto por cada respuesta correcta. **6 puntos totales.**

ii – Indicar en la siguiente tabla si en cada caso se trata de una molécula “polar” o “no polar”:

H ₂ O	Polar
H ₂ SO ₄	Polar

2 puntos por cada respuesta correcta. Si la respuesta es incorrecta pero consistente con el ítem anterior, se considera correcta (ejemplo: si dijo que el agua es lineal -no tendrá los puntos del ítem anterior- y aquí dice que el agua es no polar, se considera correcto). **4 puntos totales.**

iii – ¿Qué tipo de interacciones se establecen entre las moléculas de H₂SO₄ en el ácido sulfúrico puro? Marcá con una X la/s opción/es que consideres correcta/s.

Interacciones de dispersión	X
Dipolo permanente – Dipolo permanente	X
Dipolo permanente – Dipolo inducido	X

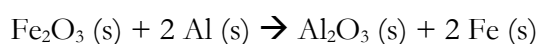


Puente hidrógeno	X
Interacciones ion - ion	
Interacciones ion - dipolo	

1 punto por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 2 puntos. Si en el ítem anterior indicó que el ácido sulfúrico es no polar, las respuestas esperadas son la (a) y la (d). En ese caso son 2 puntos por cada respuesta correcta, y cada respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos. **4 puntos totales.**

Ejercicio 2 (40 Puntos)

Las soldaduras de las vías férreas se llevan a cabo utilizando una reacción de aluminotermia, en la cual mezclas de aluminio y óxido de hierro reaccionan de manera fuertemente exotérmica:



a) Calcular la variación de entalpía estándar asociada a esta reacción a 25 °C utilizando los datos proporcionados de entalpías estándar de formación a esa temperatura.

Datos: $\Delta H^\circ_f (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -824,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -1675,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta H^\circ_{\text{rxn}} (25^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ_f (25^\circ\text{C}) (\text{Al}_2\text{O}_3) - \Delta H^\circ_f (25^\circ\text{C}) (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -851,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4 puntos por plantear el cálculo correcto incluyendo los signos (“todo o nada”).

2 puntos por hacer el cálculo y obtener el resultado final.

6 puntos totales.

b) Se mezclan en un recipiente 55 g de Fe_2O_3 y 14,7 g de Al y se lleva a cabo la reacción.

i – Calcular la cantidad de moles de todos los reactivos y productos presentes una vez concluida la reacción, considerando que el rendimiento es del 100 %.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: 2 \times 55,8 + 3 \times 16,0 = 159,6 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow 55 \text{ g} \equiv 0,345 \text{ mol}$$

$$\text{Al}: 27,0 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow 14,7 \text{ g} \equiv 0,544 \text{ mol}$$

$$0,544 \text{ mol} / 2 = 0,272 \text{ mol de } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ son los que reaccionan}$$

$$\rightarrow \text{hay } (0,345 \text{ mol} - 0,272 \text{ mol}) = 0,073 \text{ mol de exceso de } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Completada la reacción, se tienen:

$$0,073 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$0 \text{ mol Al}$$

$$0,544 \text{ mol Fe}$$



0,272 mol Al_2O_3

2 puntos por obtener la cantidad de moles correcta de cada compuesto. Recordar no doble penalizar aquellos moles que dependen de moles mal calculados anteriormente.

8 puntos totales.

ii – Calcular la cantidad de calor absorbida por los compuestos involucrados en la reacción química considerando que el 60 % del calor liberado por la reacción se “pierde” al aire circundante. Nota: si no pudiste resolver el ítem (a), considerá $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} (25^\circ\text{C}) = -851,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; si no pudiste resolver el ítem (b-i), considerá que reaccionaron 0,544 mol de Al.

$$Q_{\text{rxn}} = 0,272 \text{ mol} \times (-851,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -231,608 \text{ kJ} \text{ (3 puntos)}$$

$$Q_{\text{mezcla}} = 0,4 \times (-231,608 \text{ kJ}) = -92,643 \text{ kJ} \text{ (1 punto)}$$

No se penaliza en este ítem si el resultado tiene signo (+)

4 puntos totales.

iii – Calcular la temperatura alcanzada por el aire circundante una vez concluida la reacción, considerando que esta se lleva a cabo en una habitación de $4 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m}$, inicialmente a una presión de 1 atm y 25°C de temperatura. La capacidad calorífica del aire es $C_p (\text{aire}) = 29,19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nota: si no pudiste resolver el ítem (b-ii), considerá que el calor absorbido por la mezcla de reacción es 92,643 kJ.

$$V_{\text{habitación}} = 4 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1000 \text{ dm}^3 / \text{m}^3 = 32000 \text{ L} \text{ (1 punto)}$$

$$n_{\text{aire}} = (p \times V) / (R \times T) = (1 \text{ atm} \times 32000 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}) = 1308,9 \text{ mol} \text{ (2 puntos)}$$

$$Q_{\text{aire}} = 231608 \text{ J} \times 0,6 = 138964,8 \text{ J} \text{ (1 punto)}$$

$$Q_{\text{aire}} = n_{\text{(aire)}} \times C_p (\text{aire}) \times \Delta T \text{ (3 puntos; “todo o nada”)}$$

$$Q_{\text{aire}} = 1308,9 \text{ mol} \times 29,19 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \Delta T \text{ (1 punto)}$$

$$\rightarrow \Delta T = 3,64^\circ\text{C} \rightarrow T_f = 28,64^\circ\text{C} \text{ (1 punto)}$$

9 puntos totales.

iv – Sabiendo que la temperatura final de la mezcla de compuestos de la reacción es $1733,8^\circ\text{C}$, indicar en qué procesos se emplea el calor liberado por la reacción química (además del calentamiento de los gases del aire). Para este análisis, considerá que podemos separar al proceso global en dos procesos imaginarios: en primer lugar, la reacción ocurre a 25°C liberándose el total del calor de la reacción; en segundo lugar, ese calor se emplea para llevar a todos los compuestos presentes en la mezcla desde 25°C hasta la temperatura final.

Datos: Las temperaturas de fusión normal de los compuestos son: Al (s), 660°C ; Fe (s), 1538°C , Al_2O_3 (s), 2053°C ; Fe_2O_3 (s), 1565°C .



Marcá con una X la/s opción/es que consideres correcta/s.

Compuesto	Calentamiento	Fusión
Al (s)		
Al (l)		
Fe (s)	X	X
Fe (l)	X	

Compuesto	Calentamiento	Fusión
Al ₂ O ₃ (s)	X	
Al ₂ O ₃ (l)		
Fe ₂ O ₃ (s)	X	X
Fe ₂ O ₃ (l)	X	

1 punto por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 1 punto. Tener en cuenta la respuesta al ítem (b-i) para no incurrir en doble penalización (por ejemplo, si respondió que hay aluminio en exceso y responde de manera consistente con ese resultado, se considera correcto). Distribuir en ese caso el total del puntaje del ítem entre todas las respuestas correctas esperadas. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos. **7 puntos totales.**

v – Calcular la cantidad de calor absorbida por el hierro desde la temperatura inicial de 25 °C hasta llegar a hierro líquido a 1733,8 °C. Nota: Si no pudiste resolver el ítem, (b-i), considerá que se formaron 0,317 mol de Fe.

Datos:

Capacidad calorífica del hierro sólido: $C_p(\text{Fe, sólido}) = 24,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Entalpía estándar de fusión del hierro: $\Delta H^\circ_{\text{fus}}(\text{Fe, } 1538 \text{ °C}) = 13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Capacidad calorífica del hierro líquido: $C_p(\text{Fe, líquido}) = 50,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

En este proceso el hierro sólido se calienta de 25 °C hasta su temperatura de fusión (1538 °C), luego funde, y luego el hierro líquido se calienta desde 1538 °C hasta la temperatura final (1733,8 °C).

$$Q(\text{Fe}) = 0,544 \text{ mol} \times [(24,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / 1000) \times (1538 \text{ °C} - 25 \text{ °C}) + 13,8 \text{ kJ mol}^{-1} + (50,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} / 1000) \times (1733,8 \text{ °C} - 1538 \text{ °C})]$$

$$Q(\text{Fe}) = 19,836 \text{ kJ} + 7,507 \text{ kJ} + 5,347 \text{ kJ}$$

$$Q(\text{Fe}) = 32,690 \text{ kJ}$$

1 punto por identificar cada uno de los 3 procesos que ocurren.

1 punto por calcular correctamente el calor asociado a cada uno de ellos.

Tener en cuenta la respuesta al ítem (b-i) para no incurrir en doble penalización

6 puntos totales.



Ejercicio 3 (20 Puntos)

a) Para los siguientes compuestos que han aparecido a lo largo del examen, indicar de qué tipo de sólido se trata (marcá con una X las opciones que consideres correctas):

Compuesto	Sólido iónico	Sólido covalente	Sólido molecular
H ₂ O (s)			X
S ₈ (s)			X
Fe ₂ O ₃ (s)	X		

3 puntos por cada respuesta correcta. Si para algún compuesto marca más de una opción, no obtiene puntos para ese compuesto. **9 puntos totales.**

b) A temperatura ambiente el H₂O es un líquido, mientras que el compuesto análogo de azufre, el H₂S, es un gas. Esto se debe a que (marcá con una X la/s opción/es que consideres correcta/s):

El agua presenta interacciones de dispersión más intensas que el sulfuro de hidrógeno.	
El agua presenta interacciones iónicas mientras que el sulfuro de hidrógeno no.	
El agua presenta interacciones dipolo – dipolo mientras que el sulfuro de hidrógeno no.	
El agua presenta interacciones dipolo – dipolo más intensas que el sulfuro de hidrógeno.	X
El agua presenta interacciones puente hidrógeno mientras que el sulfuro de hidrógeno no.	X

4 puntos por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos. **8 puntos totales.**

c) A una determinada temperatura, la presión de vapor del SiH₄ (l) es mucho menor que la del CH₄ (l) debido a que (marcá con una X la/s opción/es que consideres correcta/s):

La diferencia de electronegatividad entre Si y H es mayor que entre C y H.	
El SiH ₄ es una molécula más pesada que el CH ₄ .	
El SiH ₄ presenta interacciones de dispersión más intensas que el CH ₄ .	X
El SiH ₄ es polar mientras que el CH ₄ no.	

3 puntos por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos. **3 puntos totales.**

Bonus track: Video de aluminotermia realizada en nuestra facultad, para ver en casa.

<https://www.youtube.com/shorts/oL4dlv0GsLM>

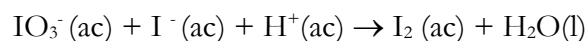


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
RESPUESTAS

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 (35 Puntos)

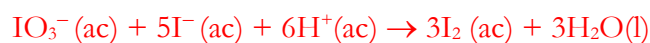
Los iones Iodato y Ioduro comproporcionan en medio ácido, como muestra la siguiente ecuación (sin balancear):



Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para diferentes concentraciones de las especies IO_3^- , I^- y H^+ con el fin de determinar los órdenes parciales de reacción en estas especies. Los resultados se presentan a continuación, y todos los experimentos se realizaron a 25°C.

$[\text{IO}_3^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{I}^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{H}^+]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,01	0,01	0,01	$9,56 \times 10^{-2}$
0,01	0,03	0,01	$8,60 \times 10^{-1}$
0,02	0,03	0,01	$1,72 \times 10^0$
0,01	0,01	0,02	$3,82 \times 10^{-1}$

(a) Balancea la reacción de comproporción de los iones iodato y ioduro en medio ácido.



(7 Puntos totales)

(b) Determina el orden parcial en todos los reactivos y el orden global de la reacción.

Empleando el método de las velocidades iniciales, se encuentra el orden de reacción de la siguiente manera (los subíndices i y j denotan diferentes experimentos)

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{k[\text{IO}_3^-]_i^n [\text{I}^-]_i^m [\text{H}^+]_i^p}{k[\text{IO}_3^-]_j^n [\text{I}^-]_j^m [\text{H}^+]_j^p}$$



Seleccionando de manera inteligente diferentes experimentos, para todos los casos se pueden dejar constantes las concentraciones de 2 especies y calcular de ese modo el orden respecto a la tercera. Se encuentra, de ese modo, que el orden parcial en IO_3^- es 1, en I^- es 2 y en H^+ es 2. El orden global de la reacción es 5. **(3 puntos parciales por cada orden parcial, 1 punto parcial por el orden global. 10 puntos totales)**

(c) Determina la constante de velocidad del proceso. No olvides presentar sus unidades.

Conociendo los órdenes de reacción, puedo obtener k de manera sencilla a partir de cualquier experimento. En este caso, $k = 9,56 \times 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Como el orden global de reacción es 5, la constante debe tener las unidades $\text{M}^4 \text{ s}^{-1}$ para que al ser multiplicada por M^5 la velocidad final quede con las unidades correctas ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$). **(6 puntos parciales por el cálculo de k , 2 puntos parciales por colocar bien las unidades. 8 puntos totales)**

(d) La reacción anterior duplica su velocidad al aumentar 10°C la temperatura. Calcula la Energía de Activación.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{RT}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{35^\circ\text{C}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R(298\text{K})} + \frac{E_{\text{act}}}{R(308\text{K})}\right) = \exp\left(-E_{\text{act}}\left(\frac{1}{R(298\text{K})} - \frac{1}{R(308\text{K})}\right)\right)$$

$$E_{\text{act}} = \frac{\ln(1/2)}{\left(\frac{1}{R(308\text{K})} - \frac{1}{R(298\text{K})}\right)} = 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

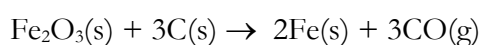
10 puntos totales

Datos y Ecuaciones:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{act}}}{RT}}$$

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El hierro metálico se extrae de la naturaleza principalmente a través del óxido Fe_2O_3 . Una forma de extraer el metal consiste en reducir dicho óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



(a) Calcula ΔH° y ΔU° para esta reacción por mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Empiezo calculando $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = 3\Delta H^{\circ}_f(\text{CO,g}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s}) = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En la ecuación anterior, se tuvo en cuenta que las entalpías de formación de las sustancias puras en su estado alotrópico más estable valen cero. Es por eso no están agregados el C y el Fe.

Para calcular ΔU° , empleo su vínculo con ΔH° :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = 492,62 \text{ kJ.mol}^{-1} - (+3) \times (8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta U = 485,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos por el cálculo de ΔH , 5 puntos por el cálculo de ΔU . 10 puntos totales)

(b) La variación de entropía para la reacción es $+505,3 \text{ J/K.mol}$. ¿Podrías haber predicho el signo? Justifica tu respuesta.

La reacción procede con $\Delta S^{\circ} > 0$ debido que la misma procede con generación neta de gases. Las fases gaseosas poseen una entropía superior a las fases condensadas, con lo que $S^{\circ}_{\text{productos}} > S^{\circ}_{\text{reactivos}}$ y $\Delta S^{\circ} > 0$. **(5 puntos totales)**

(c) Calcula el ΔG° de reacción a 298 K y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que ΔH y ΔS no varían con la temperatura).

Primero calculo ΔG° :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298,15 \text{ K} \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1} - (298,15 \text{ K} \times 505,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = 341,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos parciales)

El ejercicio también me pide que encuentre la temperatura a partir de la cual el proceso empieza a ser espontáneo, asumiendo que H y S no varían con la temperatura. Esto se puede hallar buscando la temperatura a partir de la cual $\Delta G < 0$.

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

$$T > \Delta H / \Delta S$$

$$T > 974,9 \text{ K}$$

(10 puntos parciales por encontrar la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea)



(15 puntos totales)

- (d) A diferencia del Fe_2O_3 , el óxido de mercurio (HgO) posee una entalpía de formación muy baja, cercana a $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ¿Crees que para este óxido es conveniente usar carbón para reducirlo?

El proceso asociado a la entalpía de formación del HgO es el siguiente:



El ejercicio nos pregunta sobre la posibilidad de reducir el óxido, con lo que debemos analizar es la reacción de formación invertida:



Si miramos esta ecuación, el proceso de descomposición del HgO (en O_2 y Hg) es entrópicamente favorable (la reacción procede liberando gases de manera neta). Teniendo en cuenta que $\Delta H^\circ \cong 0$, entonces $\Delta G \cong -T\Delta S < 0$, con lo que el proceso será espontáneo.

Finalmente, no es necesario emplear carbón para reducir al HgO a Hg ... este óxido descompone solo. **(5 puntos totales)**

Datos y Ecuaciones:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) = -110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/K}\cdot\text{mol}$$

Ejercicio 3 (30 Puntos)

Determina si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas, justificando clara y brevemente tu respuesta:

- (a) En una reacción que procede con un mecanismo elemental $A \rightarrow B$, el perfil de energía potencial en función de la coordenada de reacción alcanza un máximo, atribuible a un intermediario del proceso.

Falso. El máximo corresponde al Estado de Transición o Complejo Activado, no a un intermediario. **(7,5 puntos totales)**

- (b) Si se estudia la descomposición térmica del PbO_2 ($\text{PbO}_2\text{(s)} \rightarrow \text{PbO(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2\text{(g)}$) en un recipiente cerrado de volumen constante, $\Delta G < 0$ es un buen criterio justificar la espontaneidad del proceso.



Falso. ΔG es criterio de espontaneidad de un proceso químico siempre y cuando el mismo se lleve a cabo a temperatura y presión constante. En este caso, el proceso se lleva a cabo a volumen constante, por lo que el valor de ΔG no puede emplearse como criterio de espontaneidad. **(7,5 puntos totales)**

- (c) Las pocas reacciones termomoleculares *concertadas* que se conocen, poseen energías de activación muy bajas.

Verdadero. En las reacciones termomoleculares concertadas (o sea, en las cuales el mecanismo se puede describir como un único paso fundamental que involucra la colisión de 3 especies químicas al mismo momento), el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius es un número muy pequeño (A es el factor de colisiones, y da cuenta de la probabilidad de que se produzcan colisiones efectivas que generen el producto de reacción). De ese modo, para que la reacción se produzca y sea observable, se necesita que la energía de activación de la misma sea extremadamente baja, de tal modo que se “ayude” a que la constante de velocidad sea apreciable. **(7,5 puntos totales)**

- (d) Para el proceso de hidratación de iones Calcio, $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac})$, $\Delta H < 0$.

Verdadero. En el estado inicial de la reacción, los iones se encuentran en fase gaseosa, con lo que están aislados en el vacío sin ningún tipo de interacción o entorno con el que interactuar. Al ser hidratados y pasar a la solución, los mismos interactúan con el solvente. Estas interacciones son de varios tipos, pero se destacan las interacciones Ion-Dipolo, que son extremadamente fuertes (del orden de los cientos de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). De ese modo, el proceso necesariamente será exotérmico, ya que el producto de la reacción está estabilizado por la presencia de interacciones intermoleculares. **(7,5 puntos totales)**

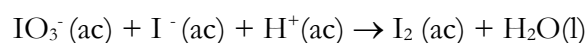


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

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 (36 Puntos)

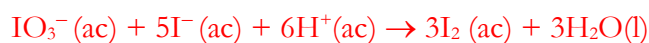
Los iones Iodato y Ioduro comproporcionan en medio ácido, como muestra la siguiente ecuación (sin balancear):



Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para diferentes concentraciones de las especies IO_3^- , I^- y H^+ con el fin de determinar los órdenes parciales de reacción en estas especies. Los resultados se presentan a continuación, y todos los experimentos se realizaron a 25°C.

$[\text{IO}_3^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{I}^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{H}^+]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,01	0,01	0,01	$9,56 \times 10^{-2}$
0,01	0,03	0,01	$8,60 \times 10^{-1}$
0,02	0,03	0,01	$1,72 \times 10^0$
0,01	0,01	0,02	$3,82 \times 10^{-1}$

(a) Balancea la reacción de comproporción de los iones iodato y ioduro en medio ácido.



(7 Puntos totales)

(b) Determina el orden parcial en todos los reactivos y el orden global de la reacción.

Empleando el método de las velocidades iniciales, se encuentra el orden de reacción de la siguiente manera (los subíndices i y j denotan diferentes experimentos)

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{k[\text{IO}_3^-]_i^n [\text{I}^-]_i^m [\text{H}^+]_i^p}{k[\text{IO}_3^-]_j^n [\text{I}^-]_j^m [\text{H}^+]_j^p}$$



Seleccionando de manera inteligente diferentes experimentos, para todos los casos se pueden dejar constantes las concentraciones de 2 especies y calcular de ese modo el orden respecto a la tercera. Se encuentra, de ese modo, que el orden parcial en IO_3^- es 1, en I^- es 2 y en H^+ es 2. El orden global de la reacción es 5. **(3 puntos parciales por cada orden parcial, 2 punto parcial por el orden global. 11 puntos totales)**

(c) Determina la constante de velocidad del proceso. No olvides presentar sus unidades.

Conociendo los órdenes de reacción, puedo obtener k de manera sencilla a partir de cualquier experimento. En este caso, $k = 9,56 \times 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Como el orden global de reacción es 5, la constante debe tener las unidades $\text{M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ para que al ser multiplicada por M^5 la velocidad final quede con las unidades correctas ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$). **(6 puntos parciales por el cálculo de k , 2 puntos parciales por colocar bien las unidades. 8 puntos totales)**

(d) La reacción anterior duplica su velocidad al aumentar 10°C la temperatura. Calcula la Energía de Activación.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{RT}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{35^\circ\text{C}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R(298\text{K})} + \frac{E_{\text{act}}}{R(308\text{K})}\right) = \exp\left(-E_{\text{act}}\left(\frac{1}{R(298\text{K})} - \frac{1}{R(308\text{K})}\right)\right)$$

$$E_{\text{act}} = \frac{\ln(1/2)}{\left(\frac{1}{R(308\text{K})} - \frac{1}{R(298\text{K})}\right)} = 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

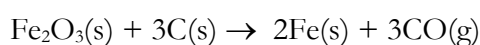
10 puntos totales

Datos y Ecuaciones:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{act}}}{RT}}$$

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El hierro metálico se extrae de la naturaleza principalmente a través del óxido Fe_2O_3 . Una forma de extraer el metal consiste en reducir dicho óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



(a) Calcula ΔH° y ΔU° para esta reacción por mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Empiezo calculando $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = 3\Delta H^{\circ}_f(\text{CO,g}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s}) = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En la ecuación anterior, se tuvo en cuenta que las entalpías de formación de las sustancias puras en su estado alotrópico más estable valen cero. Es por eso no están agregados el C y el Fe.

Para calcular ΔU° , empleo su vínculo con ΔH° :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = 492,62 \text{ kJ.mol}^{-1} - (+3) \times (8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta U = 485,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos por el cálculo de ΔH , 5 puntos por el cálculo de ΔU . 10 puntos totales)

(b) La variación de entropía para la reacción es $+505,3 \text{ J/K.mol}$. ¿Podrías haber predicho el signo? Justifica tu respuesta.

La reacción procede con $\Delta S^{\circ} > 0$ debido que la misma procede con generación neta de gases. Las fases gaseosas poseen una entropía superior a las fases condensadas, con lo que $S^{\circ}_{\text{productos}} > S^{\circ}_{\text{reactivos}}$ y $\Delta S^{\circ} > 0$. **(5 puntos totales)**

(c) Calcula el ΔG° de reacción a 298 K y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que ΔH y ΔS no varían con la temperatura).

Primero calculo ΔG° :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298,15 \text{ K} \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1} - (298,15 \text{ K} \times 505,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = 341,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos parciales)

El ejercicio también me pide que encuentre la temperatura a partir de la cual el proceso empieza a ser espontáneo, asumiendo que H y S no varían con la temperatura. Esto se puede hallar buscando la temperatura a partir de la cual $\Delta G < 0$.

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

$$T > \Delta H / \Delta S$$

$$T > 974,9 \text{ K}$$

(10 puntos parciales por encontrar la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea)



(15 puntos totales)

- (d) A diferencia del Fe_2O_3 , el óxido de mercurio (HgO) posee una entalpía de formación muy baja, cercana a $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ¿Crees que para este óxido es conveniente usar carbón para reducirlo?

El proceso asociado a la entalpía de formación del HgO es el siguiente:



El ejercicio nos pregunta sobre la posibilidad de reducir el óxido, con lo que debemos analizar es la reacción de formación invertida:



Si miramos esta ecuación, el proceso de descomposición del HgO (en O_2 y Hg) es entrópicamente favorable (la reacción procede liberando gases de manera neta). Teniendo en cuenta que $\Delta H^\circ \cong 0$, entonces $\Delta G \cong -T\Delta S < 0$, con lo que el proceso será espontáneo.

Finalmente, no es necesario emplear carbón para reducir al HgO a Hg ... este óxido descompone solo. **(5 puntos totales)**

Datos y Ecuaciones:

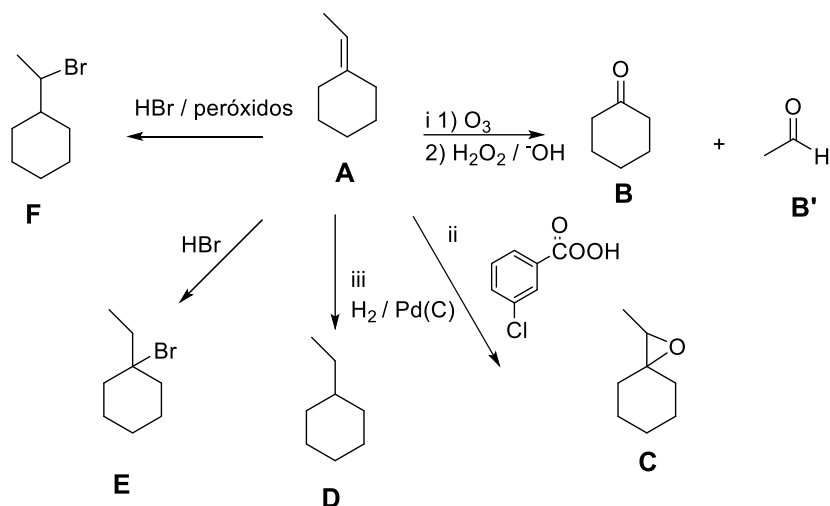
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) = -110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

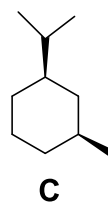
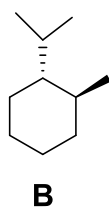
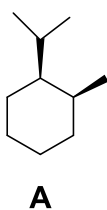
$$R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L/K}\cdot\text{mol}$$

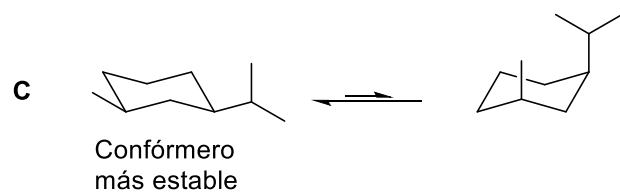
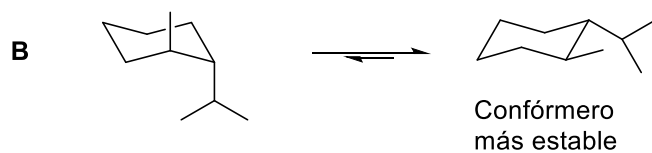
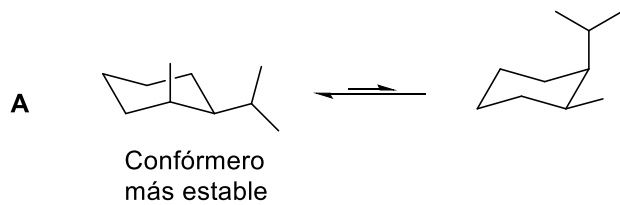
Ejercicio 3 (29 Puntos)

- (a) Del siguiente esquema, indica el/los reactivo/s y estructuras faltantes. **(20 puntos)** *Rta: se asignarán 4 puntos por cada reactivo y/o estructura correcto.*



(b) Dibuja los conformeros de cada uno de los siguientes compuestos e indica claramente cuál es el de menor energía. **(9 puntos)** *Rta: se asignará 1,2 puntos por cada silla bien dibujada (6 sillas $\times$ 1,2 = 7,2 puntos). La asignación del más estable se puntuará con 0,6 puntos por cada par correcto. (3 asignaciones $\times$ 0,6 = 1,8).*





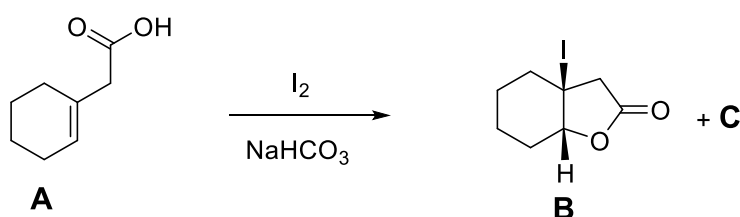


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3
RESPUESTAS

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 (34 Puntos)

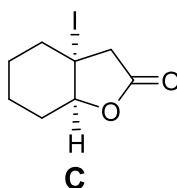
La iodolactonización es una reacción que permite la obtención de lactonas (ésteres cíclicos) a partir de ácidos carboxílicos β - γ insaturados. A continuación, se muestra un ejemplo de esta reacción.



El compuesto **B** y **C** se encuentran en la misma proporción.

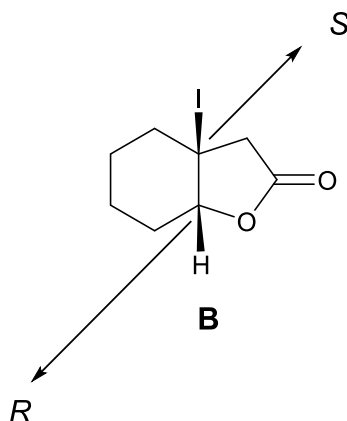
- 1) Escribe la estructura del compuesto **C** indicando claramente su estereoquímica. (5 puntos)

Rta:



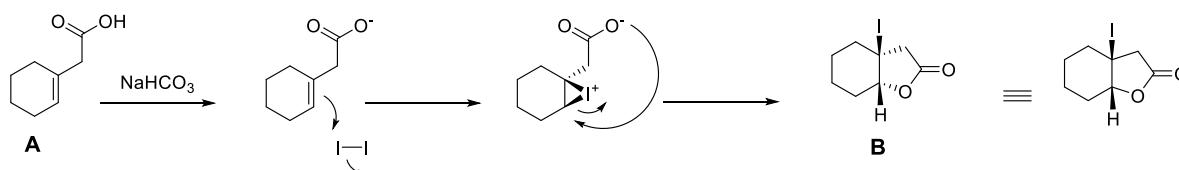
Aclaración: No se asignarán puntos por diastereómeros de B ni por isómeros estructurales.

- 2) Indica la configuración absoluta (R o S) de todos los carbonos asimétricos del compuesto **B**. (6 puntos). Rta: 3 puntos por cada configuración bien asignada.

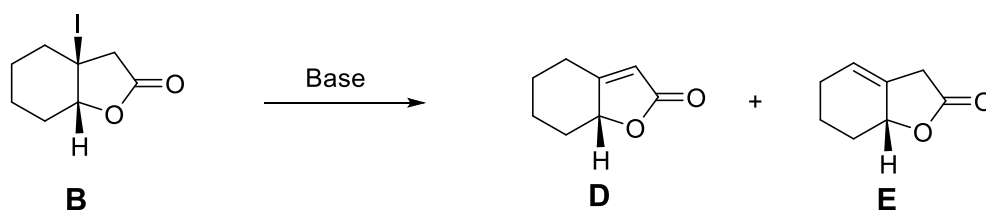


- 3) Sabiendo que la reacción procede a partir de la base conjugada de **A**, escribe detalladamente el mecanismo que conduce a la formación de **B** mostrando de manera clara la estereoquímica del/de los intermediarios. (12 puntos)

Rta: El puntaje se asignará completo si indica todos los intermediarios, su estereoquímica y movimientos electrónicos. Si la estereoquímica no se muestra, se descontarán 3 puntos. Si no se muestran movimientos electrónicos, se descontarán 3 puntos adicionales.



- 4) a) El tratamiento del compuesto **B** con una base adecuada conduce a la formación exclusiva de **D**. Justifica porqué se forma exclusivamente **D** y no se observa formación de **E**. (4 puntos)

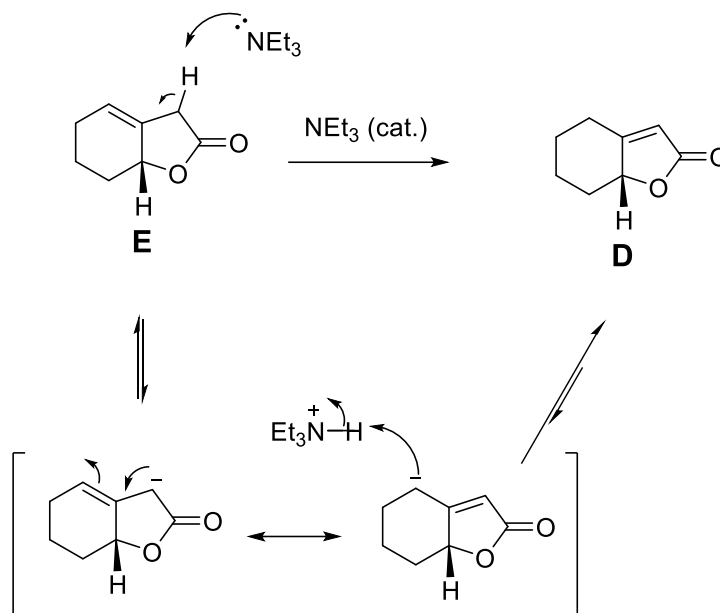


Rta: si bien ambos productos son posible desde el punto de vista mecanístico (E2), el alqueno del producto **D** queda conjugado al carbonilo. La resonancia con el doble enlace carbonílico hace que el compuesto **D** sea más estable que **E** y, por lo tanto, el que se forma de manera mayoritaria.

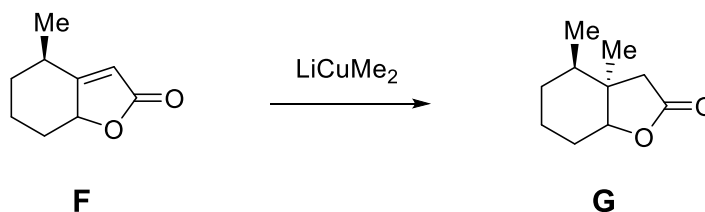
- b) El compuesto **E** puede sintetizarse utilizando otra metodología. Sin embargo, en presencia de cantidades catalíticas de una base como trietilamina, el compuesto **E** forma rápidamente **D**. Escribe el mecanismo involucrado de manera detallada. (4 puntos).



Rta.: el mecanismo involucra la formación de un enolato. El puntaje se asignará completo si se escriben todos los intermediarios y el movimiento electrónico completo. De no indicar el movimiento electrónico, se descontarán 2 puntos.



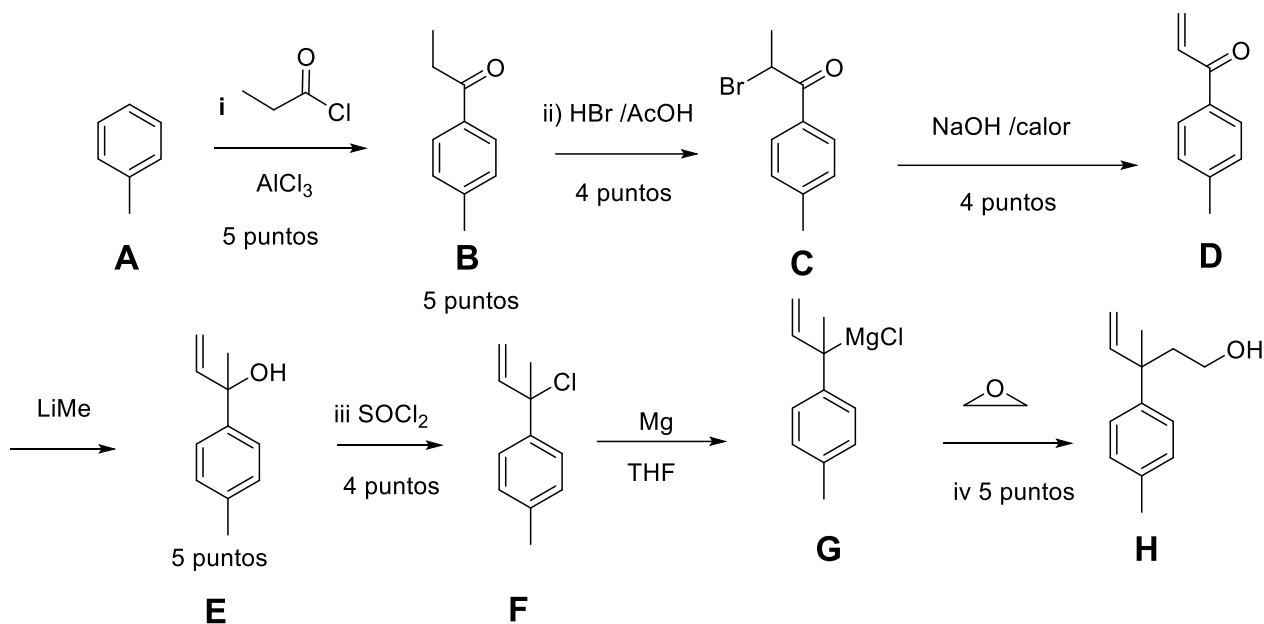
- 5) Las lactonas α,β -insaturadas comparten similitudes en cuanto a reactividad química con aldehídos y cetonas α,β -insaturados. A partir del compuesto **F** puede obtenerse el compuesto **G**. Indica el reactivo necesario y justifica la estereoquímica observada en el producto. **(3 puntos)**



Ejercicio 2 (32 puntos)

Indica los reactivos y estructuras faltantes en la siguiente secuencia sintética.

Rta: se señala en el esquema el puntaje de cada ítem. En caso de usar reactivos alternativos, pero químicamente correctos, se asignará puntaje completo al ítem.



Ejercicio 3 (34 puntos)

Parte A

El propanoato de sodio es la sal sódica del ácido propanoico, con la fórmula química $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})$. Se presenta en forma natural en determinados quesos, como los “suizos”, pero también se obtiene industrialmente por la reacción del ácido propanoico con bases sódicas, como el hidróxido, el carbonato o el bicarbonato. Tiene aplicaciones como conservante de alimentos y se lo utiliza principalmente para inhibir la aparición de moho en productos de panadería. Se conoce que la pK_a del ácido propanoico (al que podrás llamar HPr) vale 4,87 a temperatura ambiente. Recuerda, además, que $\text{pK}_w = 14$, también a temperatura ambiente.

- (a) Si a 100,0 mL de una solución de HPr de concentración 0,300 M le agregas 4,81 g de NaPr ($M_r = 96,1 \text{ g/mol}$), determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución. (4 puntos)

Primero conviene determinar la concentración molar de NaPr agregada:

$$[\text{NaPr}]_0 = \frac{m_{\text{NaPr}}}{M_r \text{ NaPr}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = \frac{4,81 \text{ g mol}}{96,1 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL L}} = 0,500 \text{ M}$$

(se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)

Luego, $[\text{HPr}]_0 = 0,300 \text{ M}$ y $[\text{NaPr}]_0 = 0,500 \text{ M}$.



Dado que $[\text{NaPr}]_0 / [\text{HPr}]_0 = 0,500 \text{ M} / 0,300 \text{ M} = 1,667$, y que esta relación de concentraciones entre la base y su ácido conjugado está entre 0,1 y 10, se puede deducir que se tiene una solución reguladora basada en HPr y NaPr. Por lo tanto, para conocer el pH es posible utilizar la ecuación de Henderson, ya que se puede asumir que $[\text{base}]_{\text{buffer}} \cong [\text{NaPr}]_0$ y que $[\text{ácido}]_{\text{buffer}} \cong [\text{HPr}]_0$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{base}]_{\text{buffer}}}{[\text{ácido}]_{\text{buffer}}} \right) \cong \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{NaPr}]}{[\text{HPr}]} \right) \text{ (se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)}$$

Reemplazando en la ecuación anterior con $\text{p}K_a = 4,87$, $[\text{HPr}]_0 = 0,300 \text{ M}$ y $[\text{NaPr}]_0 = 0,500 \text{ M}$ se obtiene que **pH = 5,09** (3 puntos parciales).

- (b) Se desea preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ únicamente mediante el agregado de solución de HCl 1,00 M a 50,0 mL de una solución de NaPr de idéntica concentración. Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s en los recuadros correspondientes: **3 puntos totales (1,5 puntos por cada respuesta correcta)**

i- No es posible preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ agregando solución de HCl a una solución de NaPr.

ii- El volumen a utilizar de la solución de HCl 1,00 M estará entre 25,0 y 50,0 mL.

iii- A $\text{pH} = 4,50$ se cumplirá que la concentración de HPr será mayor a la de Pr^- .

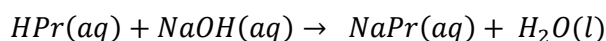
iv- Si se agrega agua destilada a una solución de HCl 1,00 M hasta que $[\text{H}^+] = 3,16 \times 10^{-5} \text{ M}$, también es posible obtener una solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$.

X	
X	

- (c) Si a 250,0 mL de una solución reguladora basada en HPr/NaPr de $\text{pH} = 4,50$, donde $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HPr}] + [\text{Pr}^-] = 0,750 \text{ M}$, se le agrega NaOH (s) (sin cambio de volumen):

13 puntos totales (en cada ítem se detalla el puntaje parcial asociado)

- i- Escribe la reacción que ocurre al agregar NaOH(s) a la solución reguladora. (1 punto)



- ii- ¿Cuáles son las concentraciones molares de HPr y de Pr^- en la solución reguladora de $\text{pH} = 4,50$ y $[\text{buffer}]_{\text{total}} = [\text{HPr}] + [\text{Pr}^-] = 0,750 \text{ M}$? (3 puntos: 1,5 por cada concentración)

Planteamos la ecuación de Henderson:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right) = 4,50 = 4,87 + \log \left(\frac{[\text{Pr}^-]}{[\text{HPr}]} \right)$$



Se conoce que $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$, por lo tanto $[HPr] = 0,750 \text{ M} - [Pr^-]$. Reemplazando en la ecuación de Henderson, nos queda $[Pr^-]$ como única incógnita:

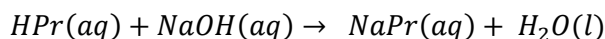
$$4,50 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{0,750 \text{ M} - [Pr^-]} \right)$$

Despejando, se obtiene que $[Pr^-] = 0,224 \text{ M}$ y, por lo tanto, $[HPr] = 0,526 \text{ M}$.

- iii- Determina la masa de NaOH(s) que deberás agregar a los 250,0 mL de la solución reguladora para que el pH final sea 4,89. (9 puntos)

Dado que el pH luego del agregado de NaOH(s) está en el rango $pK_a \pm 1$, se sigue teniendo una solución reguladora basada en HPr/NaPr. Es más, el valor de pH es muy cercano a pK_a , por lo que ya de antemano se puede saber que las concentraciones molares de HPr y de Pr^- serán muy parecidas (dicho en otras palabras, la relación entre sus concentraciones será muy cercana a 1).

Dado que al agregar NaOH ocurre la siguiente reacción:



Entonces:

$$[HPr]_{\text{final}} = [HPr]_0 - [NaOH]_{\text{agregada}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

$$[Pr^-]_{\text{final}} = [Pr^-]_0 + [NaOH]_{\text{agregada}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

$$\text{Con } [NaOH]_{\text{agregada}} = \frac{m_{NaOH}}{M_{r NaOH}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}} \quad (\text{se sugiere asignar 0,5 puntos parciales})$$

Y como no el volumen de la solución no cambia por el agregado de NaOH, entonces también se cumple que $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$ (se sugiere asignar 0,5 puntos parciales)

$$\text{Luego, a pH} = 4,89: \quad 4,89 = 4,87 + \log \left(\frac{[Pr^-]}{[HPr]} \right)$$

$$\text{Por lo que: } [Pr^-] = 1,047 [HPr]$$

Como $[HPr] + [Pr^-] = 0,750 \text{ M}$, reemplazando con la relación anterior se obtiene que:

$$[HPr] = 0,366 \text{ M} \quad (\text{se sugiere asignar 2 puntos parciales}) \text{ y que } [Pr^-] = 0,384 \text{ M} \quad (\text{se sugiere asignar 2 puntos parciales}).$$

Finalmente, reemplazando en la expresión de $[HPr]_{\text{final}}$ o de $[Pr^-]_{\text{final}}$ es posible obtener la masa de NaOH(s) agregada:

$$[Pr^-]_{\text{final}} = [Pr^-]_0 + [NaOH]_{\text{agregada}}$$

$$0,384 \text{ M} = 0,224 \text{ M} + \frac{m_{NaOH} \text{ mol}}{40 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{250 \text{ mL L}}$$

Obteniéndose que $m_{NaOH} = 0,400 \text{ g}$ (3 puntos parciales)

Aclaración: si el procedimiento desarrollado en este ítem fue correcto, pero el/la estudiante arrastra error por un mal cálculo de las concentraciones iniciales de HPr y de Pr^- se sugiere asignar el puntaje completo en este ítem (c)iii-.



El poder regulador (β) de una solución *buffer* es una medida de que tan bien dicha solución resiste cambios de pH cuando se le agrega un ácido o una base fuerte. Se define como:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH} = -\frac{\partial C_a}{\partial pH}$$

Donde C_a y C_b corresponden al número de moles de ácido o de base fuerte por litro de solución necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. De esta manera, se deduce que β tiene unidades de mol/L, es decir, molar (M). Cuanto mayor el poder regulador, más resistente es la solución al cambio de pH. Vale mencionar que en determinadas condiciones se puede aproximar la expresión de β de la siguiente manera:

$$\beta = \frac{\partial C_b}{\partial pH} = -\frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong \frac{\Delta C_b}{\Delta pH} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH}$$

- (d) Si ahora cuentas con 100,0 mL de una solución reguladora basada en HPr/NaPr, cuyo $\beta = 0,196$ M, y le agregas 2,00 mL de solución de HCl 0,500 M, ¿cuál es el valor de ΔpH observado? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **(3 puntos)**

Dado que se está agregando un ácido fuerte (HCl) se puede escribir a β de la siguiente manera:

$$\beta = -\frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH}$$

Primero determinamos la concentración molar de HCl agregada:

$$[HCl]_{agregada} = \frac{V_{HCl} \times [HCl]_0}{V_{total}} = \frac{2 \text{ mL} \times 0,500 \text{ M}}{102 \text{ mL}} = 9,80 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Por lo tanto, $\Delta C_a = 9,80 \times 10^{-3}$ M. Dado que se conoce que $\beta = 0,196$ M, reemplazando en la expresión de β se puede despejar ΔpH :

$$\beta = 0,196 \text{ M} = -\frac{\partial C_a}{\partial pH} \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta pH} = -\frac{9,80 \times 10^{-3} \text{ M}}{\Delta pH}$$

Obteniéndose que $\Delta pH = -0,05$ (para otorgar los 3 puntos es necesario que esté incluido el signo “-“ en el valor de ΔpH informado. Si informa + 0,05 se sugiere asignar solo 1 punto)

Parte B

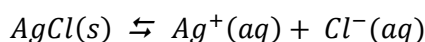
Los haluros de plata (AgX , con $X = Cl, Br$ o I) se utilizan en fotografía, particularmente en emulsiones durante el proceso de revelado en películas y en papel. El $AgBr$ es el principal componente sensible a la luz de las actuales emulsiones fotográficas, aunque también se utilizan los otros haluros.



Datos: $K_{ps} \text{ AgCl} = 1,8 \times 10^{-10}$; $K_{ps} \text{ AgBr} = 5,0 \times 10^{-13}$; $K_{ps} \text{ AgI} = 8,3 \times 10^{-17}$.

- (e) Si a 50,0 mL de una solución de NaCl $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ se le agrega $\text{AgNO}_3 (\text{s})$ (sin cambio de volumen), determina la concentración molar de Ag^+ en solución cuando ha precipitado el 25% del Cl^- total como $\text{AgCl} (\text{s})$. **(4 puntos)**

Como el enunciado nos dice que precipita $\text{AgCl}(\text{s})$, entonces está presente el siguiente equilibrio:



Luego, el balance de masa para Cl^- total se puede escribir de la siguiente manera:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M} = [\text{Cl}^-]_{\text{sn}} + " \text{AgCl}(\text{s}) "$$
 (0,5 puntos parciales)

Donde $[\text{Cl}^-]_{\text{sn}}$ corresponde a la concentración molar de Cl^- en solución, y " $\text{AgCl}(\text{s})$ " corresponde a los moles de $\text{AgCl}(\text{s})$ por litro de solución que aparecieron en la precipitación. Como el enunciado nos dice que precipitó el 25% del Cl^- total como $\text{AgCl}(\text{s})$, entonces: $[\text{Cl}^-]_{\text{sn}} = 0,75 [\text{Cl}^-]_{\text{total}} = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$ (1 punto parcial)

Como está presente en el equilibrio de solubilidad, entonces es posible plantear K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Reemplazando con $[\text{Cl}^-] = 7,5 \times 10^{-6} \text{ M}$, se obtiene que **$[\text{Ag}^+] = 2,4 \times 10^{-5} \text{ M}$** (2 puntos)

- (f) Si se cuenta con una solución saturada de AgBr , responde: **(3 puntos totales)**

- i- ¿Cuál es la concentración molar de Br^- y de Ag^+ en la solución? **2 puntos (1 por cada concentración)**

Si tenemos una solución saturada de AgBr , entonces se puede plantear K_{ps} :

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13}$$

Luego, $[\text{Ag}^+] = [\text{Br}^-] = S$, donde S es la solubilidad del AgBr en moles/L. Entonces, es posible determinar S de la siguiente manera:

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5,0 \times 10^{-13} = S^2$$

Es decir, $S = K_{ps}^{1/2} = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$. Entonces: **$[\text{Ag}^+] = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$** y **$[\text{Br}^-] = 7,07 \times 10^{-7} \text{ M}$**

- ii- ¿Qué esperas que ocurra al agregarle unos cristales de $\text{KBr} (\text{s})$? Marca con una "X" la opción que consideres correcta: **1 punto**

- 1) Que se disuelva todo el $\text{KBr} (\text{s})$ agregado ☐
- 2) Que se disuelva sólo una porción del $\text{KBr} (\text{s})$ agregado ☐
- 3) Que la totalidad del $\text{KBr} (\text{s})$ agregado permanezca como sólido ☒

- (g) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) en los recuadros correspondientes: **(4 puntos totales: 1 punto por cada respuesta correcta)**



i- Una solución saturada de AgBr y otra solución saturada de AgI presentan la misma concentración molar de Ag^+ ya que ambas sales tienen la misma estequiometría.

ii- Una única solución saturada tanto en AgCl como en AgBr presentará una menor concentración molar de Br^- , en comparación a la observada en una solución saturada únicamente en AgBr.

iii- Si a una solución con $[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Br}^-]_0 = [\text{I}^-]_0$ se le agrega AgNO_3 (s), cuando justo comience a precipitar AgI (s) se cumplirá que $[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps \text{ AgBr}}}{[\text{Br}^-]_0}$

iv- Si a una solución con $[\text{Cl}^-]_0 = [\text{Br}^-]_0 = [\text{I}^-]_0$ se le agrega AgNO_3 (s), cuando justo comience a precipitar AgCl (s) se cumplirá que $[\text{Br}^-] = \frac{K_{ps \text{ AgBr}}}{K_{ps \text{ AgCl}}} [\text{Cl}^-]_0$

F

V

F

V