



33^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
15 DE SEPTIEMBRE DE 2023
CERTAMEN ZONAL
EXAMEN
RESPUESTAS

NIVEL INICIAL

Ejercicio 1 (*Puntaje sugerido: 6 Puntos. 0,4 Puntos por cada casillero completado correctamente respuesta correcta.*)

Completa la siguiente tabla, referida a átomos e iones de distintos elementos. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo indicar tus respuestas en los casilleros correspondientes)

Especie	Número de protones	Número de neutrones	Número de electrones	Número másico	Número atómico
P	15	16	15	31	15
Mg ²⁺	12	12	10	24	12
Si	14	14	14	28	14
F ⁻	9	10	10	19	9
S ²⁻	16	16	18	32	16

Ejercicio 2 (*Puntaje sugerido: 7 Puntos*)

La cafeína puede encontrarse tanto en infusiones de café, como también en el té y el mate. Su fórmula molecular es C₈H₁₀N₄O₂. ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 50 mg de cafeína? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) $1,55 \times 10^{21}$ (b) $1,55 \times 10^{24}$ (c) $3,10 \times 10^{18}$ (d) $3,10 \times 10^{21}$

Ejercicio 3 (*Puntaje sugerido: 7 Puntos*)

¿Qué masa de glucosa debe disolverse en 20 mL de agua para que la concentración final de la solución sea 15 %m/v? Puedes asumir que el agregado del soluto no modifica el volumen de la



solución. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) 0,15 g (b) 0,46 g (c) 3,0 g (d) 1,5 g

Ejercicio 4 (Puntaje sugerido: 8 Puntos)

La presentación comercial de muchas sustancias corresponde en realidad a mezclas. Por ejemplo, el alcohol etílico se comercializa en general como una solución 90% v/v de alcohol en agua (llamaremos a esta presentación comercial “alcohol 90°”). ¿Qué volumen de agua debe agregarse a 125 mL de alcohol 90° para obtener una solución 20% v/v? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)

Una solución 90% m/v contiene 90 mL de alcohol por cada 100 mL de solución.

O bien, si consideramos volúmenes aditivos, contiene 90 mL por cada 10 mL de agua.

Es decir, que en 125 mL de esta solución hay presentes:

$$V(\text{alcohol inicial}) = 90 \text{ mL} \times 125 \text{ mL} / 100 \text{ mL} = 112,5 \text{ mL}$$

$$V(\text{agua inicial}) = 125 \text{ mL} - 112,5 \text{ mL} = 12,5 \text{ mL}$$

Análogamente, una solución 20 % m/v contiene 20 mL de alcohol por cada 80 mL de agua.

El volumen de agua en una solución de esta concentración que contiene 112,5 mL de alcohol:

$$V(\text{agua final}) = 112,5 \text{ mL} \times 80 \text{ mL} / 20 \text{ mL} = 450 \text{ mL}$$

Como la muestra inicial es en realidad una solución que ya contiene 12,5 mL de agua, el agua a agregar es:

$$V(\text{agua a agregar}) = 450 \text{ mL} - 12,5 \text{ mL}$$

$$V(\text{agua a agregar}) = 437,5 \text{ mL}$$

Ejercicio 5 (Puntaje sugerido: 8 Puntos)

Un cierto recipiente diseñado para el almacenamiento de gases tiene la capacidad de soportar hasta 36,2 bar de presión sin peligro de explosión. Cuando el recipiente contiene 36,0 g de N₂ a 25°C, el



gas ejerce una presión de 12,7 bar. ¿Cuál es la mayor temperatura a la que puede calentarse la muestra de gas sin que exista riesgo de explosión? (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte)

Una forma de resolver este ejercicio es primero calcular el volumen del recipiente. Sin embargo, podemos evitar esto notando lo siguiente.

Utilizando la ecuación de estado de los gases ideales, la relación entre la presión máxima ($P_{\text{máx}}$) y la temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$), para un recipiente de volumen V con un número n de moles de gas en él:

$$T_{\text{máx}} = P_{\text{máx}} \times (V/nR)$$

Donde la relación (V/nR) podemos calcularla sabiendo que el mismo número de moles de gas, en el mismo recipiente, ejerce una presión de 12,7 bar a 25°C (298,15 K).

$$(V/nR) = T/P = 298,15 \text{ K} / 12,7 \text{ bar} = 23,48 \text{ K/bar}$$

Luego, si $P_{\text{máx}} = 36,2 \text{ bar}$:

$$T_{\text{máx}} = 36,2 \text{ bar} \times 23,48 \text{ K/bar}$$

$$T_{\text{máx}} = 850 \text{ K}$$

Ejercicio 6 (Puntaje sugerido: 8 Puntos)

Considera una sustancia cuya composición elemental es 40,00 %m/m de C, 6,66 %m/m de H y 53,34 %m/m de O.

- Determina la fórmula mínima del compuesto. (5 Puntos)
- Sabiendo que la concentración de una solución que contiene 23 g de este compuesto por cada 250 mL de solución es 1,53 M, determina su fórmula molecular. Si no pudiste resolver el ítem anterior, asume que la fórmula mínima es CH_2O . (3 Puntos)

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

(i) Determinamos primero los moles de cada elemento en 100 gramos de compuesto:

$$n(\text{C}) = \frac{40,00 \text{ g}}{\text{Ar}(\text{C})} = 3,33 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}) = \frac{6,66 \text{ g}}{\text{Ar}(\text{H})} = 6,607 \text{ mol}$$



$$n(O) = \frac{53,34 \text{ g}}{Ar(O)} = 3,33 \text{ mol}$$

Y ahora calculamos las relaciones a, por ejemplo, los moles de C:

$$\frac{n(C)}{n(C)} = 1 \quad \frac{n(H)}{n(C)} = 2 \quad \frac{n(O)}{n(C)} = 1$$

Esto quiere decir que, por cada átomo de C, hay 2 átomos de H y 1 átomo de O.

La fórmula mínima del compuesto es entonces: CH_2O

(ii) La información que nos brindan quiere decir que 23 g del compuesto corresponden a $1,53 \text{ mol/L} \times 0,250 \text{ L} = 0,3825 \text{ moles}$.

Por lo tanto la masa molar del compuesto es $23 \text{ g} / 0,3825 \text{ mol} = 60,1 \text{ g/mol}$.

Luego, la fórmula molecular del compuesto necesariamente es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Ejercicio 7 (Puntaje sugerido: 7 Puntos)

El análisis de una muestra de un compuesto indica que su fórmula molecular es de la forma $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$, donde x e y son números enteros positivos mayores o iguales a uno. Una muestra de 150 mg del compuesto produce 27,4 mg de NH_3 al descomponerse, en el cual la totalidad del nitrógeno proviene de la muestra. Además, se sabe que los posibles valores de x e y son:

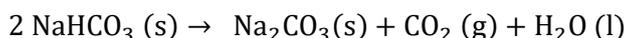
$$x = 1, y = 5 \quad x = 2, y = 7 \quad x = 4, y = 11 \quad x = 5, y = 13 \quad x = 6, y = 7$$

Teniendo toda esta información en cuenta, ¿Cuál de las fórmulas siguientes corresponde al compuesto? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

- (a) CH_5N (b) $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (c) $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ (d) $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ (e) $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$

Ejercicio 8 (Puntaje sugerido: 6 Puntos. 2 Puntos por cada respuesta correcta.)

Considera la siguiente reacción:



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)



- (i) Se trata de una reacción de descomposición.
- (ii) Se consumen 2 g de NaHCO_3 por cada gramo de Na_2CO_3 producido.
- (iii) A partir de 178 g de NaHCO_3 se producen 54,6 L de CO_2 a 310 K y 1 bar.

V
F
F

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

La siguiente reacción general tiene lugar al calentar carbonatos de metales alcalinotérreos (representados por M en esta ecuación):



De acuerdo con esta reacción:

- (i) Calcula la masa de MgCO_3 que produciría los mismos moles de CO_2 que los que se obtendrían con 88,0 g de BaCO_3 .
- (ii) Calcula los moles de CO_2 que se obtienen a partir del calentamiento de una mezcla de 10,0 g de BaCO_3 y 10,0 g de MgCO_3 .

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

(i) Calculamos primero las masas molares necesarias:

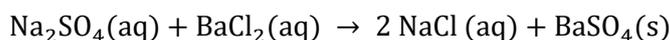
$$M_r(\text{MgCO}_3) = 84,314 \text{ g/mol} \quad M_r(\text{BaCO}_3) = 197,336 \text{ g/mol}$$

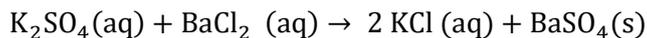
88 g de BaCO_3 corresponden a $88 \text{ g} / 197,336 \text{ g/mol} = 0,446 \text{ mol}$. Por estequiometría, se forma esta misma cantidad de CO_2 (0,446 mol). Asimismo, es exactamente esta la cantidad de moles MgCO_3 necesaria, que en términos de masa corresponden a $84,314 \text{ g/mol} \times 0,446 \text{ mol} = 37,6 \text{ g}$.

(ii) En términos de moles, la mezcla contiene 0,119 mol de MgCO_3 y 0,051 mol de BaCO_3 . Por lo tanto se obtienen $0,119 \text{ mol} + 0,051 \text{ mol} = 0,170 \text{ mol}$ de CO_2 .

Ejercicio 10 (*Puntaje sugerido: 10 Puntos. 5 Puntos por cada respuesta correcta.*)

Una muestra de 1,188 g constituida únicamente por sulfato de sodio ($M_r = 142,0 \text{ g/mol}$) y sulfato de potasio ($M_r = 174,3 \text{ g/mol}$) se disuelve en agua y se la hace reaccionar con cantidad suficiente de BaCl_2 . Las reacciones que tienen lugar son:





De los productos formados, el cloruro de sodio y el de potasio permanecen disueltos en el agua, mientras que la totalidad del sulfato de bario ($M_r = 233,4 \text{ g/mol}$) forma un sólido. El sulfato de bario sólido se separa de la solución por filtración, obteniéndose una masa de 1,739 g.

(i) Calcula los moles totales de sales de sulfato que reaccionaron (es decir, la suma de los moles de sulfato sodio y sulfato de potasio que reaccionaron).

(ii) Determina qué masas de sulfato sodio y sulfato de potasio contenía la muestra original, sabiendo que 0,0034 mol del sulfato de bario obtenido son debidos a la reacción del sulfato de sodio.

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

(i) Las masas molares de las especies de interés son:

$$M_r(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,0 \text{ g/mol} \quad M_r(\text{K}_2\text{SO}_4) = 174,3 \text{ g/mol} \quad M_r(\text{BaSO}_4) = 233,4 \text{ g/mol}$$

Sabemos que se formaron 1,739 g de BaSO_4 , que corresponden a $7,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

Por estequiometría, como cada mol de BaSO_4 se obtiene a partir de un mol de Na_2SO_4 o de K_2SO_4 , tenemos entonces que:

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) + n(\text{K}_2\text{SO}_4) = 7,45 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

(ii) Por estequiometría, tenemos que reaccionaron 0,0034 mol de Na_2SO_4 . Estos corresponden a 0,4828 g, y por lo tanto la masa de K_2SO_4 es igual a $1,188 \text{ g} - 0,4828 \text{ g} = 0,7052 \text{ g}$:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,4828 \text{ g} \quad m(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0,7052 \text{ g}$$

Ejercicio 11 (Puntaje sugerido: 7 Puntos. 3,5 Puntos por cada respuesta correcta)

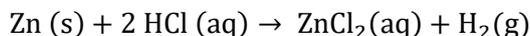
Una solución acuosa de HCl ($M_r = 36,5 \text{ g/mol}$) de concentración 34 %m/m tiene una densidad de 1,20 g/mL. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja)

(i) ¿Cuál es la molaridad de la solución?

- (a) 4,5 M (b) 1,2 M (c) 3,4 M (d) 11,2 M



(ii) La solución anterior se diluye hasta alcanzar una concentración de 0,25 M. Qué volumen de esta solución diluida será necesario para hacer reaccionar completamente 0,227 g de Zn, según la siguiente reacción química:



- (a) 13,9 mL (b) 20,4 mL (c) 27,8 mL (d) 57,8 mL

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

La concentración de ion cloruro en una solución de cloruro de hierro (III) es de 0,003 M. Es correcto clasificar a esta solución como: (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar todas las opciones que consideres correctas en esta hoja)

- (a) 0,001 M de Fe^{2+} (b) $3,0 \times 10^{-4}$ M de FeCl_3 (c) 0,001 M de Fe^{3+}
(d) 0,001 M de FeCl_3 (e) 0,003 M de FeCl_3 (f) 0,009 M de Fe^{3+}

Ejercicio 13 (*Puntaje sugerido: 7 Puntos*)

¿Qué volumen de una solución 0,25 M de KOH es necesario para preparar 125 mL de una solución 0,002 M de KOH agregando agua? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción que consideres correcta en esta hoja)

- (a) 1 mL (b) 2 mL (c) 3 mL (d) 4 mL

Ejercicio 14 (*Puntaje sugerido: 7 Puntos*)

Se prepara una solución con 15 mL de benceno ($M_r = 78,11$ g/mol, densidad = 0,8786 g/mL) y 1,2 mL de tolueno ($M_r = 92,14$ g/mol, densidad = 0,8669 g/mL) ¿Cuál es la fracción molar de benceno? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción que consideres correcta en esta hoja)

- (a) 0,14 (b) 0,86 (c) 0,94 (d) 0,16



NIVEL 1

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 el puntaje asignado a un ítem podrá ser inferior a 0 puntos.

Ejercicio 1 (30 Puntos)

a) Ordenar los siguientes enlaces químicos según su polaridad y completar la tabla:

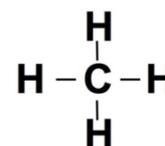


Menos polar	—————→			Más polar
C – C	C – I	C – Br	C – Cl	C – F

1,5 puntos por cada par de enlaces ordenados correctamente uno respecto del otro.

6 puntos totales

b) Ordenar los siguientes compuestos según su temperatura de ebullición y completar la tabla: $\text{CBr}_4 - \text{CCl}_4 - \text{CF}_4 - \text{Cl}_4 - \text{CH}_4$. Tener en cuenta que todos los compuestos tienen la misma estructura que el CH_4 (cambiando H por Br, Cl, F o I).
¿Qué tipo de interacciones son las que explican principalmente esta tendencia?



Menor temp. de ebullición	—————→			Mayor temp. de ebullición
CH₄	CF₄	CCl₄	CBr₄	Cl₄
Interacciones que explican la tendencia: fuerzas de dispersión				

1,5 puntos por cada par de compuestos ordenados correctamente uno respecto del otro.

3 puntos por las interacciones. Si indican London o Van der Waals, se considera correcto.

9 puntos totales

c) Ordenar los siguientes átomos según su energía de ionización y completar la tabla: $\text{Br} - \text{Te} - \text{Cl} - \text{F} - \text{I}$. Escribir una ecuación química que represente este proceso para cualquiera de ellos.

Menor energía de ionización	—————→			Mayor energía de ionización
Te	I	Br	Cl	F



Ecuación que representa el proceso: $F(g) \rightarrow F^+(g) + e^-$

1,5 puntos por cada par de átomos ordenados correctamente uno respecto del otro.

3 puntos por la ecuación. Restar 1 punto si equivoca u omite los estados de agregación.

9 puntos totales

d) Se lleva a cabo la combustión de 1 mol de metano (CH_4) dentro de un recipiente que contiene O_2 inicialmente a $25\text{ }^\circ C$. ¿En cuáles de las siguientes situaciones se alcanzará una mayor temperatura dentro del recipiente? Marcar con una X la opción de cada tabla que consideres correcta:

En un recipiente abierto, ya que de esta manera el calor se transfiere al aire y no a las paredes del recipiente.	
En un recipiente cerrado de capacidad calorífica $0\text{ J }^\circ C^{-1}\text{ g}^{-1}$, ya que de esta manera el calor se transfiere al aire y no a las paredes del recipiente.	X
En un recipiente cerrado de metal, ya que de esta manera el recipiente contribuye al aumento de temperatura proporcionando calor al aire, por ser el metal un buen conductor.	
En cualquier recipiente cerrado, indistintamente del material que lo compone, ya que de esta manera se conserva dentro el calor liberado por la reacción química.	

Si la cantidad de O_2 presente en el recipiente es 2 moles, ya que de esta manera todo el CH_4 se consume y no hay O_2 sobrante que absorba calor al concluir la reacción.	X
Si la cantidad de O_2 presente en el recipiente es 4 moles, ya que de esta manera se garantiza que no haya CH_4 sobrante y se aprovecha por completo el calor de la combustión.	
Si la cantidad de O_2 presente en el recipiente es 1 mol, ya que de esta manera se garantiza que no haya O_2 que absorba calor al concluir la reacción.	
La temperatura alcanzada es la misma independientemente de la cantidad de O_2 presente en el recipiente, ya que sólo depende de la entalpía de combustión del metano.	

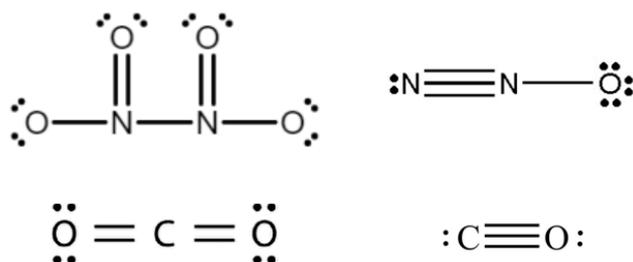
3 puntos cada respuesta correcta. No obtiene puntos si marca más de una opción.

6 puntos totales

Ejercicio 2 (35 Puntos)

La siguiente reacción ocurre en fase gaseosa: $N_2O_4(g) + 3\text{ CO}(g) \rightarrow N_2O(g) + 3\text{ CO}_2(g)$

A continuación, se muestran las estructuras de Lewis de los compuestos involucrados:



a) Calcular un valor para la energía de la reacción a partir de los siguientes datos de energía de enlace:

Enlace	Energía (kJ mol ⁻¹)	Enlace	Energía (kJ mol ⁻¹)
N – O	201	C = O	805
N = O	631	C ≡ O	1080
N – N	163	N ≡ N	941

Ruptura de 2 enlaces N = O: 1262 kJ

Ruptura de 2 enlaces N – O: 402 kJ

Ruptura de 1 enlace N – N: 163 kJ

Ruptura de 3 enlaces C ≡ O: 3240 kJ

Formación de 1 enlace N ≡ N: 941 kJ

Formación de 1 enlace N – O: 201 kJ

Formación de 6 enlaces C = O: 4830 kJ

Global: Enlaces rotos – enlaces formados = -905 kJ mol⁻¹

1 punto por reconocer y calcular cada contribución, incluyendo la cantidad de enlaces de cada tipo, independientemente del signo (7 puntos).

5 puntos por poner el signo correcto a todas las energías.

3 puntos por hacer el cálculo final y llegar al resultado.

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.

15 puntos totales

b) ¿Cuántas estructuras resonantes de Lewis se necesitan **en total** (incluyendo la que está dibujada) para describir adecuadamente al N₂O₄?

4

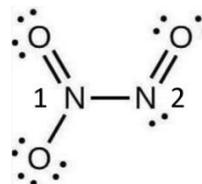
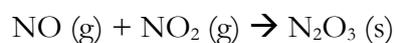
4 puntos totales

El N₂O₄ se descompone según la siguiente reacción: N₂O₄ (g) → 2 NO₂ (g)

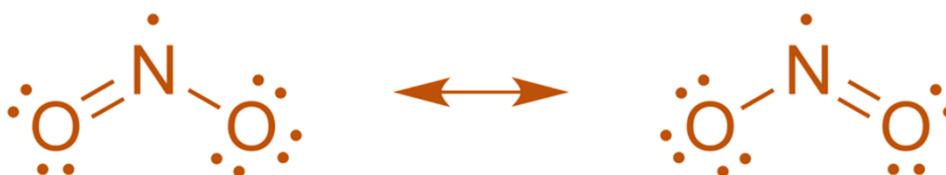


A su vez, el producto de esta reacción se descompone según: $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g})$

Finalmente, los productos de estas dos reacciones pueden combinarse a bajas temperaturas para formar N_2O_3 , cuya estructura de Lewis se muestra a continuación:



c) Representar la estructura de Lewis del NO_2 . Tener en cuenta que cuando el N_2O_4 se fragmenta para dar NO_2 , el enlace que se rompe es el N – N (ver estructura del N_2O_4).



La estructura es correcta o no, no se asignan puntos parciales por átomos o enlaces bien colocados. Si faltan electrones, está incorrecta. Si faltan átomos, está incorrecta. Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representarlos. Se restan 4 puntos si utiliza símbolos distintos para los electrones y/o representa alguna unión “dativa”. Si presenta una sola estructura de las dos, se restan 4 puntos.

10 puntos totales

d) ¿Cuál es la geometría molecular local alrededor de cada uno de los dos átomos de N que presenta el N_2O_3 (ver estructura del N_2O_3)?

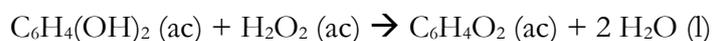
N (1): **plana trigonal** (3 puntos)

N (2): **angular** (3 puntos)

6 puntos totales

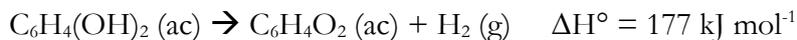
Ejercicio 3 (35 Puntos)

El escarabajo bombardero repele a sus depredadores empleando un aerosol químico que se obtiene mediante la mezcla de dos soluciones acuosas: una que contiene hidroquinona, y otra que contiene agua oxigenada. Cuando se siente amenazado, ocurre una reacción química que provoca la liberación del aerosol:





a) Calcular la entalpía estándar de esta reacción a partir de los siguientes datos:



La ecuación global es la suma de las 3 ecuaciones presentadas como dato.

5 puntos por reconocer esto; no hace falta que muestre explícitamente la suma de las 3 ecuaciones. No se asignan puntos parciales por “reacciones bien usadas”.

La suma de las entalpías de las tres reacciones da como resultado: $\Delta H^\circ = -203,6 \text{ kJ mol}^{-1}$

2 puntos por identificar que deben sumar las 3 contribuciones y 1 punto por el cálculo.

8 puntos totales

b) Un escarabajo cuenta con 17,625 mg **en total de ambos reactivos**, presentes en cantidad equimolar (es decir, la misma cantidad de moles de cada uno), que se encuentran inicialmente a 25 °C. Como consecuencia de la reacción química, el líquido expulsado alcanza una temperatura de 90 °C. Calcular el volumen de la solución descargada (en mL), suponiendo que la reacción es completa y que todo el calor liberado por esta es absorbido por la solución acuosa. Si no pudiste resolver el ítem anterior, considerará $\Delta H^\circ = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Datos: capacidad calorífica de la solución: $4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; densidad de la solución: $1,0 \text{ g mL}^{-1}$.

MM $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$: 108 g mol^{-1} (1 punto)

MM H_2O_2 : 34 g mol^{-1} (1 punto)

Mezcla equimolar:

4,22 mg H_2O_2 ; 13,40 mg hidroquinona $\rightarrow 1,24 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de cada uno (2 puntos)

Calor liberado por la reacción:

$1,24 \times 10^{-4} \text{ mol} \times (-203,6 \text{ kJ mol}^{-1}) = 0,025 \text{ kJ} = -25,2 \text{ J}$ (2 puntos)

Calor absorbido por la solución:

$25,2 \text{ J} = m_{\text{solución}} \times 4,2 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times (90 \text{ }^\circ\text{C} - 25 \text{ }^\circ\text{C})$ (4 puntos)

$\rightarrow m_{\text{solución}} = 0,092 \text{ g} \equiv 0,092 \text{ mL}$ (2 puntos)

Matizar el puntaje restando de a 1 punto por errores menores.

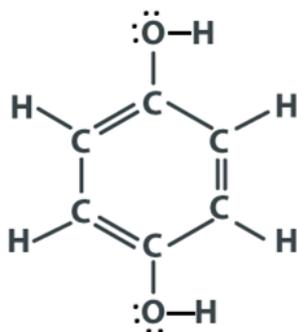


Los puntos de los cálculos se asignan a cada cálculo individual. Si el/la estudiante realiza un cálculo correcto con un número incorrecto obtenido de un paso anterior, el cálculo se considera correcto. De lo contrario se estaría penalizando dos veces por el mismo error.

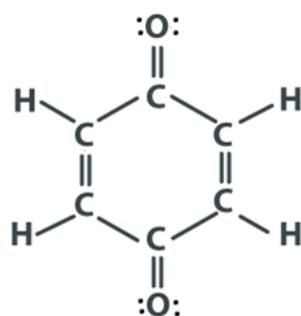
Si el procedimiento utilizado por el/la estudiante no es el mismo que se muestra en esta resolución, asignar el puntaje según las ideas correctas que haya en ese procedimiento, en base al esquema proporcionado aquí.

12 puntos totales

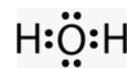
c) A continuación se presentan las estructuras de Lewis de algunos de los compuestos involucrados en la reacción. ¿Qué interacciones intermoleculares presentan las moléculas de cada uno de los compuestos entre sí? Marcar con una X las opciones que consideres correctas.



Hidroquinona



Quinona



Agua

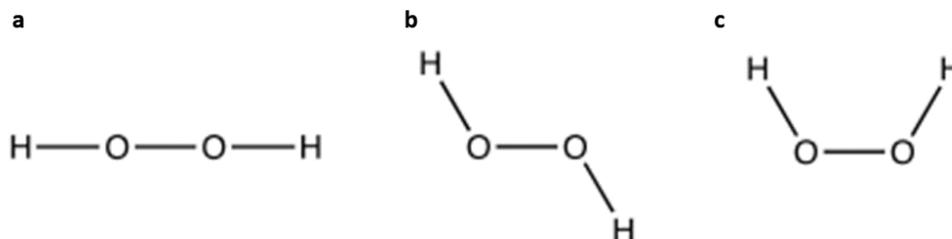
	Dispersión	Dipolo - Dipolo	Puente hidrógeno	Iónicas
Hidroquinona	X	Y	X	
Quinona	X			
Agua	X	X	X	

1,5 puntos cada opción correcta. Cada opción incorrecta resta 2,5 puntos, salvo la opción marcada con una Y, que no suma ni resta.

El puntaje total no puede ser inferior a 0 puntos.

9 puntos totales

Tres estudiantes proponen geometrías diferentes para el agua oxigenada (H_2O_2). Estas disposiciones espaciales de los átomos (**no son estructuras de Lewis sino que representan los ángulos de enlace**) se muestran en la siguiente figura:



En estas tres moléculas hipotéticas todos los átomos se encuentran en el mismo plano (el plano de la hoja). Por ejemplo, la molécula **a** es completamente lineal, mientras que en la molécula **c** ambos átomos de H apuntan hacia el mismo lado.

d) Marcar con una X la/s opción/es referida/s a estas moléculas que consideres correcta/s:

Todos los enlaces O – H son polares, ya que el O es más electronegativo que el H.	X
Los enlaces O – H en la molécula a son no polares, mientras que los enlaces O – H en las moléculas b y c son polares.	
La molécula a es polar, ya que sus dipolos de enlace no se cancelan.	
La molécula a es no polar, ya que sus dipolos de enlace se cancelan.	X
La molécula b es polar, ya que sus dipolos de enlace no se cancelan.	
La molécula b es no polar, ya que sus dipolos de enlace se cancelan.	X
La molécula c es polar, ya que sus dipolos de enlace no se cancelan.	X
La molécula c es no polar, ya que sus dipolos de enlace se cancelan.	
Todas las moléculas son polares, ya que el enlace O – H es polar.	

1,5 puntos cada opción correcta. Cada opción incorrecta resta 2 puntos.

El puntaje total no puede ser inferior a 0 puntos.

6 puntos totales



NIVEL 2

Ejercicio 1 (30 Puntos)

El cloruro de nitrosilo (NOCl) es un gas tóxico que suele encontrarse como un componente del agua regia (HNO₃:HCl en proporción 1:3). A su vez puede prepararse por reacción de monóxido de nitrógeno y cloro. Se realizaron una serie de experimentos en solución acuosa para determinar la velocidad de esta última reacción, partiendo de distintas concentraciones iniciales de cada uno de los reactivos. Se obtuvieron, a 25°C, las velocidades iniciales que se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	[NO] inicial (M)	[Cl ₂] inicial (M)	v inicial (M x s ⁻¹)
1	0,250	0,150	3,25 x 10 ⁻⁴
2	0,250	0,300	6,50 x 10 ⁻⁴
3	0,500	0,150	1,33 x 10 ⁻³

(a) Escriba y balancee la ecuación química que representa el proceso descrito en el enunciado.



2 puntos totales. Si no está balanceada no se asignan puntos.

(b) Determine el orden de reacción en NO y en Cl₂ y el orden global.

Para determinar el orden en cada reactivo, comparamos las velocidades iniciales para experimentos en los que alguna de las concentraciones se mantenga constante.

En los experimentos 1 y 2, [NO] se mantiene constante. Vemos que, en estas condiciones, al duplicar [Cl₂] se duplica la velocidad inicial de la reacción, por lo tanto, la misma es directamente proporcional a [Cl₂], y entonces el **orden de Cl₂ es 1**.

Si hacemos lo mismo comparando ahora los experimentos 1 y 3, vemos que ahora [Cl₂] es constante, mientras que [NO] se duplica. Como resultado, la velocidad de reacción se



cuadruplica, por lo que la misma es proporcional a $[\text{NO}]^2$ y por lo tanto **el orden en NO es 2.**

El orden global es $1 + 2 = 3$.

5 puntos totales, 2 por cada orden de reactivo y 1 por el orden global.

Otra forma es expresar la ley de velocidad de forma genérica:

$v = k [\text{NO}]^a [\text{Cl}_2]^b$, donde a y b son los órdenes de reacción en NO y Cl_2 respectivamente.

Inicialmente, para los experimentos 1 y 2 tenemos:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 2}} = k [0,250\text{M}]^a [0,300\text{M}]^b$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones se obtiene:

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 2}} = (3,25 \times 10^{-4}/6,50 \times 10^{-4}) = (1/2) = (1/2)^b, \text{ por lo que } \mathbf{b = 1}.$$

Repitiendo para experimentos 1 y 3:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 3}} = k [0,500\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 3}} = (3,25 \times 10^{-4}/1,33 \times 10^{-3}) = (1/4) = (1/2)^a, \text{ por lo que } \mathbf{a = 2}.$$

- (c) Determine la constante de velocidad con las unidades correspondientes, y escriba la ley de velocidad para la reacción. Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1. **4 puntos totales**

Sabiendo las velocidades iniciales y los órdenes de ambos reactivos, se puede calcular utilizando cualquiera de los experimentos de la tabla. Por ejemplo con el experimento 1:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}]$$

$$k = v_{\text{EXP 1}} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$k = 3,25 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$\mathbf{k = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

3 puntos parciales (1 por plantear bien la ecuación, 1 por el resultado correcto y 1 por las unidades correctas).



Ley de velocidad:

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

1 punto parcial. No penalizar si arrastra error de k. Si se utiliza el dato del enunciado, tener en cuenta los órdenes de los reactivos (ambos iguales a 1) a la hora de hacer los cálculos, y verificar que las unidades de k sean consistentes.

- (d) Calcule la constante de velocidad de la reacción a 100°C, teniendo en cuenta que la energía de activación de la misma es 81 kJ/mol. Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **7 puntos totales**

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Con los datos a 25°C se puede calcular el factor preexponencial A, y luego utilizarlo para la expresión a 100°C para obtener k a esa temperatura.

$$k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

3 puntos parciales por plantear la ecuación de Arrhenius.

$$A = k(T_1) e^{\frac{E_a}{RT_1}} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 298 \text{ K}}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 373 \text{ K}}} = \mathbf{24,85 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Usando el dato del enunciado dará parecido, pero con distintas unidades (no penalizar en este caso).

También se puede plantear la expresión para las dos temperaturas, dividir miembro a miembro y despejar k (T2) de la expresión:

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = A e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

4 puntos parciales por obtener el resultado correcto. Restar 1 punto por cada error de cuentas, el puntaje mínimo será 0 puntos.

- (a) La reacción estudiada puede llevarse a cabo en condiciones que aseguren el exceso de NO disuelto a todo tiempo, mediante burbujeo continuo del gas. Calcule la concentración de



Cl_2 luego de 60 s segundos tras iniciada la reacción en estas condiciones, considerando que se parte de $[\text{Cl}_2] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y que a todo tiempo $[\text{NO}] = 1 \text{ M}$. Si no pudo resolver alguno de los ítems anteriores, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1 y que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **8 puntos totales.**

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

puede reescribirse como

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [1\text{M}]^2 [\text{Cl}_2] = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{Cl}_2]$$

Ahora tenemos una ecuación de pseudoorden 1 en $[\text{Cl}_2]$, con $k' = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4 puntos parciales por escribir la ecuación de pseudoorden.

Utilizando la expresión integrada de la velocidad para ecuaciones de orden 1:

$$\ln([\text{Cl}_2]_t / [\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

$$\ln([\text{Cl}_2]_t) - \ln([\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

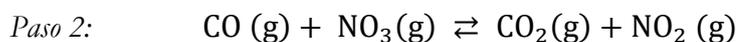
$$\ln([\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}}) = \ln(1,5 \times 10^{-3} \text{ M}) - 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s} = -8,58$$

$$[\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ M}$$

4 puntos parciales (2 por plantear bien la ecuación integrada, 2 por el resultado final).

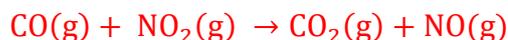
Tener en cuenta que si en los ítems anteriores no llegaron al orden correcto, o utilizaron el dato del enunciado, la resolución debe ser consistente con el orden planteado y se otorgarán todos los puntos correspondientes si el desarrollo es correcto.

(b) Dado el siguiente mecanismo:



Escriba la reacción global e identifique reactivos, productos e intermediarios. **4 puntos totales**

Reacción global:



1 punto parcial

Reactivos: CO y NO_2 , productos CO_2 y NO. Intermediario: NO_3 .

3 puntos parciales (1 por reactivos, 1 por productos y 1 por intermediario)



Ejercicio 2 (30 Puntos)

Determinar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cualquier caso.

- (a) En una reacción de la forma $A + 2B \rightarrow C$, los reactivos A y B tienen la misma tasa de consumo.

FALSO. Debido a la estequiometría de la reacción, por cada mol de A que se consume, se consumen 2 moles de B. Por lo tanto, la tasa de consumo de B es el doble que la tasa de consumo de A. **6 puntos totales**

- (b) Al aumentar la concentración de los reactivos, siempre aumenta la velocidad de una reacción.

FALSO. En el caso de que una reacción sea orden 0 en algún reactivo, entonces un aumento en la concentración del mismo no resultará en un aumento de la velocidad. **6 puntos totales.**

- (c) Los catalizadores aumentan la velocidad de las reacciones químicas modificando el mecanismo de reacción.

VERDADERO. Los catalizadores permiten que la reacción pueda ocurrir mediante un mecanismo alternativo, cuya energía de activación resulta menor a la observada en ausencia de catalizador. Por lo tanto, la reacción se acelera. **6 puntos totales.**

- (d) Para saber cuánta energía se requiere para calentar una determinada sustancia desde una T_1 hasta una T_2 mayor, solamente se requiere saber la capacidad calorífica de dicha sustancia y su masa.

FALSO. Es necesario también tener en cuenta los procesos de cambio de estado que le puedan ocurrir a la sustancia en el rango de temperatura estudiado. En ese caso, se necesita también contar con el valor de ΔH_{FUS} o ΔH_{VAP} correspondiente. **6 puntos totales**

- (e) Se espera que la variación de entalpía (ΔH) para la formación del dímero N_2O_4 (g) a partir de NO_2 (g) tenga signo negativo.

VERDADERO. Se trata de una reacción que implica solamente la formación de un enlace N-N, mientras que no se rompe ninguno. Como la formación de enlaces libera energía, el proceso es exotérmico y el $\Delta H_{\text{DIMERIZACIÓN}} < 0$. **6 puntos totales**

Ejercicio 3 (40 Puntos)



El NH_4NO_3 es un sólido utilizado ampliamente como fertilizante, ya que posee una gran proporción de nitrógeno, nutriente esencial para el crecimiento de los cultivos.

(a) Nombra al NH_4NO_3 y calcula el % m/m de nitrógeno. **5 puntos totales**

La sustancia es una sal formada por el catión NH_4^+ (amonio) y el anión NO_3^- (nitrato): se llama nitrato de amonio.

2 puntos parciales por nombrar a la sustancia.

Un mol de NH_4NO_3 corresponde a 80,0 g de sustancia.

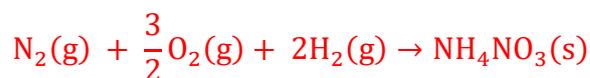
Por cada mol de NH_4NO_3 hay dos moles de átomos de N, que tienen una masa de 28,0 g.

Entonces:

$$\% \text{ m/m N} = 28,0 \text{ g} / 80,0 \text{ g} \times 100 = \mathbf{35,0 \% \text{ m/m}}$$

3 puntos parciales: 2 por plantear bien la cuenta y 1 por el resultado final.

(b) Escribe la reacción de formación termodinámica del NH_4NO_3 , correctamente balanceada.



2 puntos totales, si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación. Restar 0,5 punto si no se balancea por mol de NH_4NO_3 .

Además de usarse como fertilizante, el NH_4NO_3 tiene propiedades explosivas debido a sus reacciones de descomposición. Entre 150°C y 300°C, el mismo se descompone principalmente generando agua y N_2O (*reacción 1*). En cambio, por encima de esta temperatura, los productos más frecuentes son oxígeno, agua y nitrógeno molecular (*reacción 2*).

(c) Escribe las reacciones químicas balanceadas correspondientes a ambos procesos, teniendo en cuenta la temperatura a la cual ocurren. **4 puntos totales**



Si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación.



(d) ¿Para cuál de los procesos esperaría un mayor valor de ΔS , a 300°C ? Justifique brevemente.

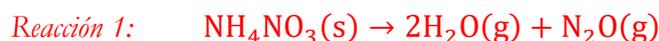
Se espera un mayor valor de ΔS para la reacción 2, ya que se genera un mayor número de moles gaseosos por cada mol de NH_4NO_3 sólido (3,5 mol en reacción 2 y 3 mol en reacción 1). Un aumento en el número de moles gaseosos implica un aumento de la entropía ya que aumentan los grados de libertad del sistema.

3 puntos totales, 1 por seleccionar la reacción correcta y 2 por la justificación.

(e) Utilizando los datos provistos en la siguiente tabla, calcule el ΔG de ambas reacciones a 300°C y discuta su espontaneidad. Asume que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.

Sustancia	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
NH_4NO_3	-365,56	151,08
N_2O	82,05	219,74
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241,8	188,7
N_2		191,5
O_2		205,0

11 puntos totales



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 82,05 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{-35,99 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔH_r

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 219,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔS_r

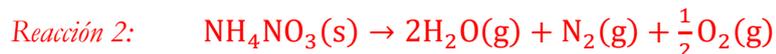


Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -35990 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -291,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reacción 1 es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = -118,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2 puntos parciales por ΔH_r .

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 191,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 0,5 \times 205,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2 puntos parciales por ΔS_r .

Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -118040 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -416,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reacción 2 también es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.

- (f) i) Calcule la entalpía de fusión molar del NH_4NO_3 , en kJ/mol, sabiendo que para fundir 120 g de la sustancia a su temperatura de fusión normal (169°C) se requieren 2295 cal a presión atmosférica. **4 puntos totales**

La entalpía de fusión molar es el calor que se requiere entregar a 1 mol de sustancia para que funda a presión atmosférica, a su temperatura de fusión normal.

120 g NH_4NO_3 son 1,5 mol de sustancia.

1 punto parcial

Como 1 cal = 4,184 J, entonces 2295 cal = 9602 J

1 punto parcial



Como se requirieron 9600 J para fundir esta cantidad, entonces para fundir 1 mol se requieren:

$$\Delta H_{\text{FUS}} = 9600 \text{ J} / 1,5 \text{ mol} = 6400 \text{ J/mol} = \mathbf{6,4 \text{ kJ/mol}}$$

2 puntos parciales. Restar 1 punto si no se expresa en kJ.

ii) Sabiendo que la capacidad calorífica del NH_4NO_3 sólido es de $1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calcule la cantidad de calor que hay que entregarle a 0,75 mol de NH_4NO_3 para calentarlo desde 25°C a 169°C y fundirlo completamente a presión constante.

Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $\Delta H_{\text{FUS}} = 6 \text{ kJ/mol}$. **7 puntos totales**

El calor intercambiado a presión constante equivale al cambio de entalpía (ΔH).

El proceso se puede pensar en dos etapas:

1) calentamiento del sólido hasta su temperatura de fusión: $\Delta H_1 = m \times C_p \times \Delta T$

1 punto parcial

$$m = \text{masa de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = 0,75 \text{ mol} \times 80,0 \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g}$$

0,5 punto parcial

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = 169^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 144 \text{ }^\circ\text{C}$$

0,5 punto parcial

2) calor entregado para fundir todo el sólido. $\Delta H_2 = n \times \Delta H_{\text{FUS}}$

1 punto parcial

Para el proceso total:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

1 punto parcial

$$\Delta H_1 = 60,0 \text{ g} \times 1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 144^\circ\text{C} = 15033,6 \text{ J} = 15,03 \text{ kJ} \quad \mathbf{1 \text{ punto parcial}}$$

$$\Delta H_2 = 0,75 \text{ mol} \times 6,4 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,8 \text{ kJ} \quad \mathbf{1 \text{ punto parcial}}$$

Entonces

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 15,03 \text{ kJ} + 4,8 \text{ kJ} = \mathbf{19,83 \text{ kJ}}$$

1 punto parcial

iii) Inmediatamente luego de realizar el experimento descrito en el ítem ii), se interrumpe el calentamiento y se deja que la muestra se solidifique y se enfríe hasta llegar nuevamente a la



temperatura inicial de 25°C, a presión atmosférica. ¿Cuál es el ΔH de este último proceso? Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el calor entregado es de 20 kJ. **4 puntos parciales**

Al interrumpir el calentamiento y dejar que la sustancia vuelva a 25°C, se recupera el estado inicial previo a inicial el experimento del ítem ii). El proceso es exactamente el inverso al realizado en el ítem anterior, y como H es una función de estado, entonces necesariamente $\Delta H_{\text{CALENTAMIENTO} + \text{FUSIÓN}} = -\Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRIAMIENTO}}$,

3 puntos parciales

Entonces,

$$\Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRIAMIENTO}} = -19,83 \text{ kJ}$$

1 punto parcial



NIVEL 2BIS

Ejercicio 1 (30 Puntos)

El cloruro de nitrosilo (NOCl) es un gas tóxico que suele encontrarse como un componente del agua regia (HNO₃:HCl en proporción 1:3). A su vez puede prepararse por reacción de monóxido de nitrógeno y cloro. Se realizaron una serie de experimentos en solución acuosa para determinar la velocidad de esta última reacción, partiendo de distintas concentraciones iniciales de cada uno de los reactivos. Se obtuvieron, a 25°C, las velocidades iniciales que se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	[NO] inicial (M)	[Cl ₂] inicial (M)	v inicial (M x s ⁻¹)
1	0,250	0,150	3,25 x 10 ⁻⁴
2	0,250	0,300	6,50 x 10 ⁻⁴
3	0,500	0,150	1,33 x 10 ⁻³

(c) Escriba y balancee la ecuación química que representa el proceso descrito en el enunciado.



2 puntos totales. Si no está balanceada no se asignan puntos.

(d) Determine el orden de reacción en NO y en Cl₂ y el orden global.

Para determinar el orden en cada reactivo, comparamos las velocidades iniciales para experimentos en los que alguna de las concentraciones se mantenga constante.

En los experimentos 1 y 2, [NO] se mantiene constante. Vemos que, en estas condiciones, al duplicar [Cl₂] se duplica la velocidad inicial de la reacción, por lo tanto, la misma es directamente proporcional a [Cl₂], y entonces el **orden de Cl₂ es 1**.

Si hacemos lo mismo comparando ahora los experimentos 1 y 3, vemos que ahora [Cl₂] es constante, mientras que [NO] se duplica. Como resultado, la velocidad de reacción se



cuadruplica, por lo que la misma es proporcional a $[\text{NO}]^2$ y por lo tanto **el orden en NO es 2.**

El orden global es $1 + 2 = 3$.

5 puntos totales, 2 por cada orden de reactivo y 1 por el orden global.

Otra forma es expresar la ley de velocidad de forma genérica:

$v = k [\text{NO}]^a [\text{Cl}_2]^b$, donde a y b son los órdenes de reacción en NO y Cl_2 respectivamente.

Inicialmente, para los experimentos 1 y 2 tenemos:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 2}} = k [0,250\text{M}]^a [0,300\text{M}]^b$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones se obtiene:

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 2}} = (3,25 \times 10^{-4}/6,50 \times 10^{-4}) = (1/2) = (1/2)^b, \text{ por lo que } \mathbf{b = 1}.$$

Repetiendo para experimentos 1 y 3:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 3}} = k [0,500\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 3}} = (3,25 \times 10^{-4}/1,33 \times 10^{-3}) = (1/4) = (1/2)^a, \text{ por lo que } \mathbf{a = 2}.$$

- (e) Determine la constante de velocidad con las unidades correspondientes, y escriba la ley de velocidad para la reacción. Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1. **4 puntos totales**

Sabiendo las velocidades iniciales y los órdenes de ambos reactivos, se puede calcular utilizando cualquiera de los experimentos de la tabla. Por ejemplo con el experimento 1:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}]$$

$$k = v_{\text{EXP 1}} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$k = 3,25 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$\mathbf{k = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

3 puntos parciales (1 por plantear bien la ecuación, 1 por el resultado correcto y 1 por las unidades correctas).



Ley de velocidad:

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

1 punto parcial. No penalizar si arrastra error de k. Si se utiliza el dato del enunciado, tener en cuenta los órdenes de los reactivos (ambos iguales a 1) a la hora de hacer los cálculos, y verificar que las unidades de k sean consistentes.

- (f) Calcule la constante de velocidad de la reacción a 100°C, teniendo en cuenta que la energía de activación de la misma es 81 kJ/mol. Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **7 puntos totales**

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Con los datos a 25°C se puede calcular el factor preexponencial A, y luego utilizarlo para la expresión a 100°C para obtener k a esa temperatura.

$$k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

3 puntos parciales por plantear la ecuación de Arrhenius.

$$A = k(T_1) e^{\frac{E_a}{RT_1}} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 298 \text{ K}}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 373 \text{ K}}} = \mathbf{24,85 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Usando el dato del enunciado dará parecido, pero con distintas unidades (no penalizar en este caso).

También se puede plantear la expresión para las dos temperaturas, dividir miembro a miembro y despejar k (T2) de la expresión:

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = A e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

4 puntos parciales por obtener el resultado correcto. Restar 1 punto por cada error de cuentas, el puntaje mínimo será 0 puntos.

- (g) La reacción estudiada puede llevarse a cabo en condiciones que aseguren el exceso de NO disuelto a todo tiempo, mediante burbujeo continuo del gas. Calcule la concentración de



Cl_2 luego de 60 s segundos tras iniciada la reacción en estas condiciones, considerando que se parte de $[\text{Cl}_2] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y que a todo tiempo $[\text{NO}] = 1 \text{ M}$. Si no pudo resolver alguno de los ítems anteriores, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1 y que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **8 puntos totales.**

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

puede reescribirse como

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [1\text{M}]^2 [\text{Cl}_2] = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{Cl}_2]$$

Ahora tenemos una ecuación de pseudoorden 1 en $[\text{Cl}_2]$, con $k' = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4 puntos parciales por escribir la ecuación de pseudoorden.

Utilizando la expresión integrada de la velocidad para ecuaciones de orden 1:

$$\ln([\text{Cl}_2]_t / [\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

$$\ln([\text{Cl}_2]_t) - \ln([\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

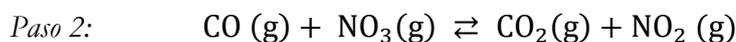
$$\ln([\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}}) = \ln(1,5 \times 10^{-3} \text{ M}) - 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s} = -8,58$$

$$[\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ M}$$

4 puntos parciales (2 por plantear bien la ecuación integrada, 2 por el resultado final).

Tener en cuenta que si en los ítems anteriores no llegaron al orden correcto, o utilizaron el dato del enunciado, la resolución debe ser consistente con el orden planteado y se otorgarán todos los puntos correspondientes si el desarrollo es correcto.

(h) Dado el siguiente mecanismo:



Escriba la reacción global e identifique reactivos, productos e intermediarios. **4 puntos totales**

Reacción global:



1 punto parcial

Reactivos: CO y NO_2 , productos CO_2 y NO. Intermediario: NO_3 .

3 puntos parciales (1 por reactivos, 1 por productos y 1 por intermediario)



Ejercicio 2 (40 Puntos)

El NH_4NO_3 es un sólido utilizado ampliamente como fertilizante, ya que posee una gran proporción de nitrógeno, nutriente esencial para el crecimiento de los cultivos.

(g) Nombra al NH_4NO_3 y calcula el % m/m de nitrógeno. **5 puntos totales**

La sustancia es una sal formada por el catión NH_4^+ (amonio) y el anión NO_3^- (nitrato): se llama nitrato de amonio.

2 puntos parciales por nombrar a la sustancia.

Un mol de NH_4NO_3 corresponde a 80,0 g de sustancia.

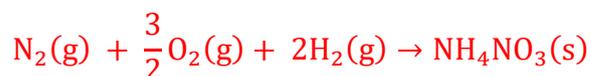
Por cada mol de NH_4NO_3 hay dos moles de átomos de N, que tienen una masa de 28,0 g.

Entonces:

$$\% \text{ m/m N} = 28,0 \text{ g} / 80,0 \text{ g} \times 100 = \mathbf{35,0 \% \text{ m/m}}$$

3 puntos parciales: 2 por plantear bien la cuenta y 1 por el resultado final.

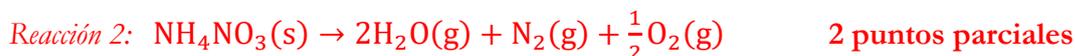
(h) Escribe la reacción de formación termodinámica del NH_4NO_3 , correctamente balanceada.



2 puntos totales, si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación. Restar 0,5 punto si no se balancea por mol de NH_4NO_3 .

Además de usarse como fertilizante, el NH_4NO_3 tiene propiedades explosivas debido a sus reacciones de descomposición. Entre 150°C y 300°C , el mismo se descompone principalmente generando agua y N_2O (*reacción 1*). En cambio, por encima de esta temperatura, los productos más frecuentes son oxígeno, agua y nitrógeno molecular (*reacción 2*).

(i) Escribe las reacciones químicas balanceadas correspondientes a ambos procesos, teniendo en cuenta la temperatura a la cual ocurren. **4 puntos totales**





Si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación.

(j) ¿Para cuál de los procesos esperaría un mayor valor de ΔS , a 300°C ? Justifique brevemente.

Se espera un mayor valor de ΔS para la reacción 2, ya que se genera un mayor número de moles gaseosos por cada mol de NH_4NO_3 sólido (3,5 mol en reacción 2 y 3 mol en reacción 1). Un aumento en el número de moles gaseosos implica un aumento de la entropía ya que aumentan los grados de libertad del sistema.

3 puntos totales, 1 por seleccionar la reacción correcta y 2 por la justificación.

(k) Utilizando los datos provistos en la siguiente tabla, calcule el ΔG de ambas reacciones a 300°C y discuta su espontaneidad. Asume que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.

Sustancia	$\Delta_f H^\circ$ kJ mol ⁻¹	S° J K ⁻¹ mol ⁻¹
NH_4NO_3	-365,56	151,08
N_2O	82,05	219,74
H_2O (g)	-241,8	188,7
N_2		191,5
O_2		205,0

11 puntos totales



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 82,05 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{-35,99 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔH_r

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$



$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 219,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

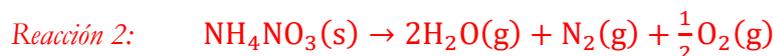
2 puntos parciales por ΔS_r .

Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -35990 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \mathbf{- 291,6 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

La reacción 1 es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{-118,04 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔH_r .

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 191,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 0,5 \times 205,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔS_r .

Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -118040 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \mathbf{- 416,2 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

La reacción 2 también es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.

- (I) i) Calcule la entalpía de fusión molar del NH_4NO_3 , en kJ/mol, sabiendo que para fundir 120 g de la sustancia a su temperatura de fusión normal (169°C) se requieren 2295 cal a presión atmosférica. **4 puntos totales**

La entalpía de fusión molar es el calor que se requiere entregar a 1 mol de sustancia para que funda a presión atmosférica, a su temperatura de fusión normal.

120 g NH_4NO_3 son 1,5 mol de sustancia.

1 punto parcial



Como $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$, entonces $2295 \text{ cal} = 9602 \text{ J}$

1 punto parcial

Como se requirieron 9600 J para fundir esta cantidad, entonces para fundir 1 mol se requieren:

$$\Delta H_{\text{FUS}} = 9600 \text{ J} / 1,5 \text{ mol} = 6400 \text{ J/mol} = \mathbf{6,4 \text{ kJ/mol}}$$

2 puntos parciales. Restar 1 punto si no se expresa en kJ.

ii) Sabiendo que la capacidad calorífica del NH_4NO_3 sólido es de $1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calcule la cantidad de calor que hay que entregarle a $0,75 \text{ mol}$ de NH_4NO_3 para calentarlo desde 25°C a 169°C y fundirlo completamente a presión constante.

Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $\Delta H_{\text{FUS}} = 6 \text{ kJ/mol}$. **7 puntos totales**

El calor intercambiado a presión constante equivale al cambio de entalpía (ΔH).

El proceso se puede pensar en dos etapas:

1) calentamiento del sólido hasta su temperatura de fusión: $\Delta H_1 = m \times C_p \times \Delta T$

1 punto parcial

$$m = \text{masa de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = 0,75 \text{ mol} \times 80,0 \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g}$$

0,5 punto parcial

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = 169^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 144 \text{ }^\circ\text{C}$$

0,5 punto parcial

2) calor entregado para fundir todo el sólido. $\Delta H_2 = n \times \Delta H_{\text{FUS}}$

1 punto parcial

Para el proceso total:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

1 punto parcial

$$\Delta H_1 = 60,0 \text{ g} \times 1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 144^\circ\text{C} = 15033,6 \text{ J} = 15,03 \text{ kJ}$$

1 punto parcial

$$\Delta H_2 = 0,75 \text{ mol} \times 6,4 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,8 \text{ kJ}$$

1 punto parcial

Entonces

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 15,03 \text{ kJ} + 4,8 \text{ kJ} = \mathbf{19,83 \text{ kJ}}$$

1 punto parcial



iii) Inmediatamente luego de realizar el experimento descrito en el ítem ii), se interrumpe el calentamiento y se deja que la muestra se solidifique y se enfríe hasta llegar nuevamente a la temperatura inicial de 25°C, a presión atmosférica. ¿Cuál es el ΔH de este último proceso? Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el calor entregado es de 20 kJ. **4 puntos parciales**

Al interrumpir el calentamiento y dejar que la sustancia vuelva a 25°C, se recupera el estado inicial previo a inicial el experimento del ítem ii). El proceso es exactamente el inverso al realizado en el ítem anterior, y como H es una función de estado, entonces necesariamente $\Delta H_{\text{CALENTAMIENTO} + \text{FUSIÓN}} = - \Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRÍAMIENTO}}$,

3 puntos parciales

Entonces,

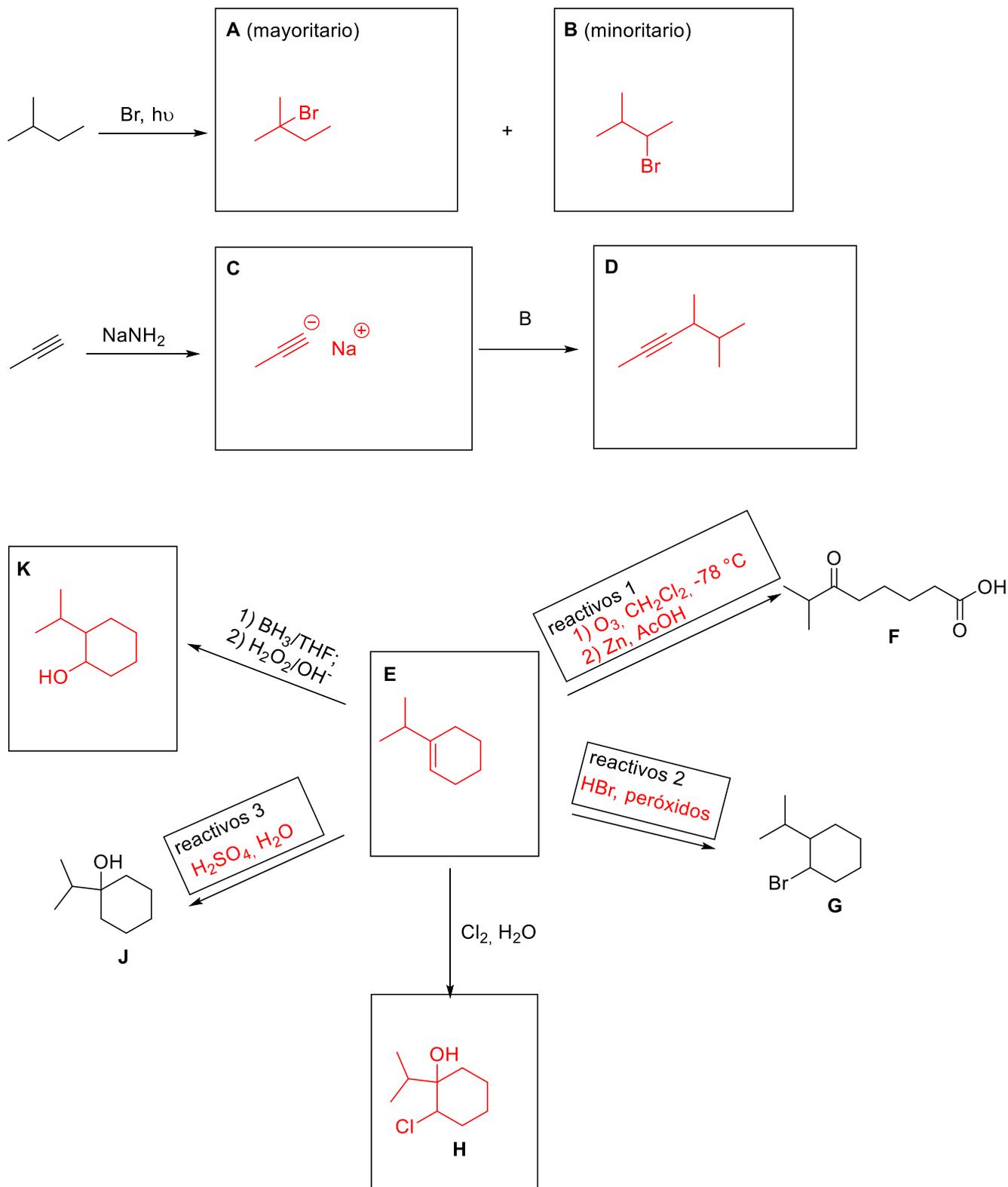
$$\Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRÍAMIENTO}} = - 19,83 \text{ kJ}$$

1 punto parcial

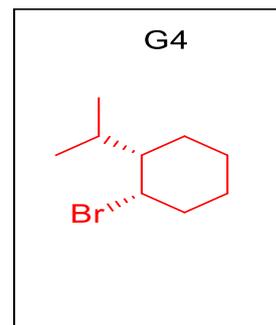
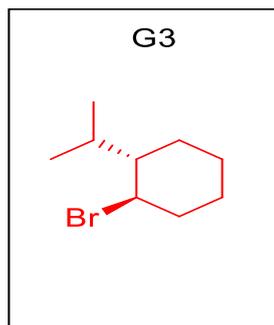
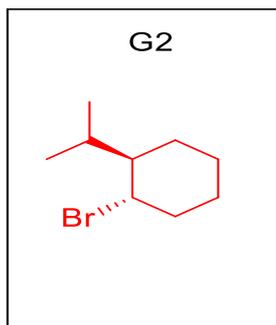
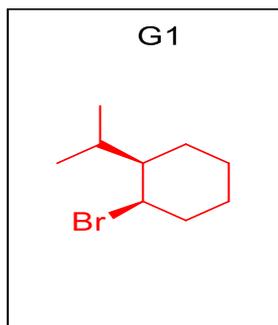
Ejercicio 3 (30 puntos)

Los compuestos insaturados son excelentes precursores para la introducción de numerosos grupos funcionales cuya reactividad es explorada para la síntesis de compuestos más complejos. (a) Completa los siguientes esquemas de reacciones proporcionando estructuras para los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **H** y **K** y las condiciones para los reactivos **1**, **2** y **3**. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. Nota: el compuesto **B** que se utiliza en el segundo paso de la segunda reacción es el mismo que se obtiene como compuesto minoritario en la primera reacción.

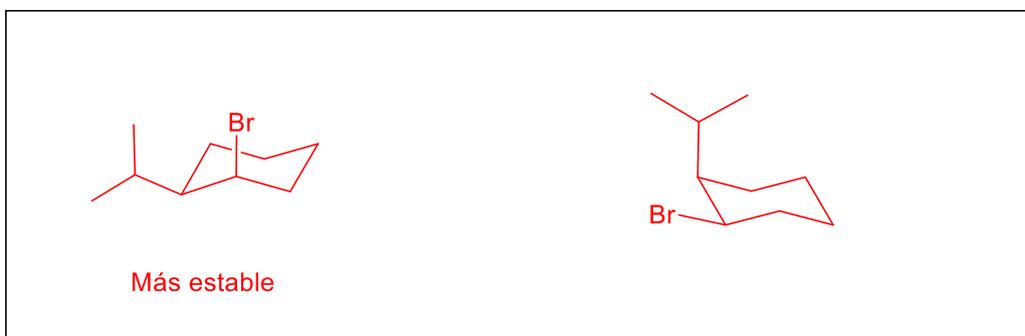
20 puntos totales. 2 pt por cada estructura o reactivo correcto.



(b) El compuesto G puede existir como 4 estereoisómeros diferentes. Proporciona estructuras para los distintos isómeros. **4 puntos totales. 1 pt por cada estructura correcta.**



(c) Completa las siguientes sillas formulando las dos conformaciones sillas posibles de uno de los isómeros *cis* del compuesto **G**. **6 puntos totales**. 2 pt por cada silla bien dibujada. 2 pt por elegir bien la más estable.

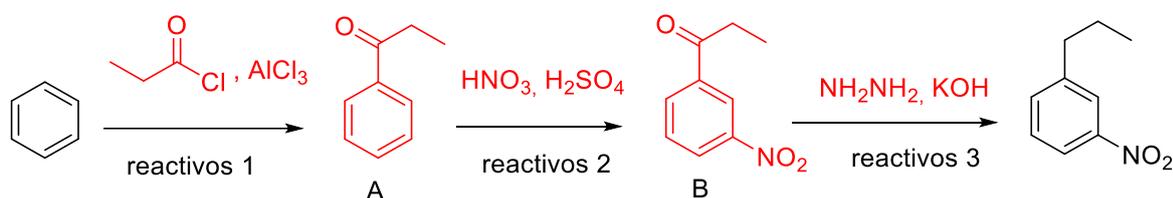




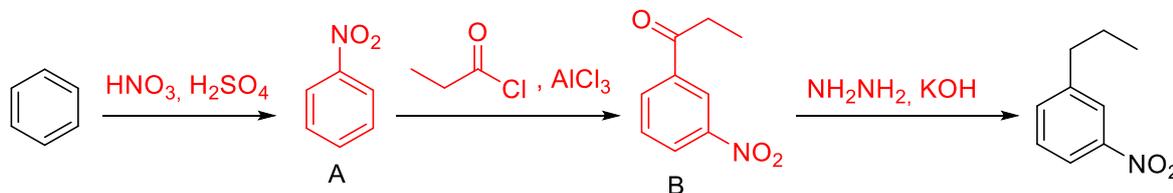
NIVEL 3

EJERCICIO 1. (31 puntos)

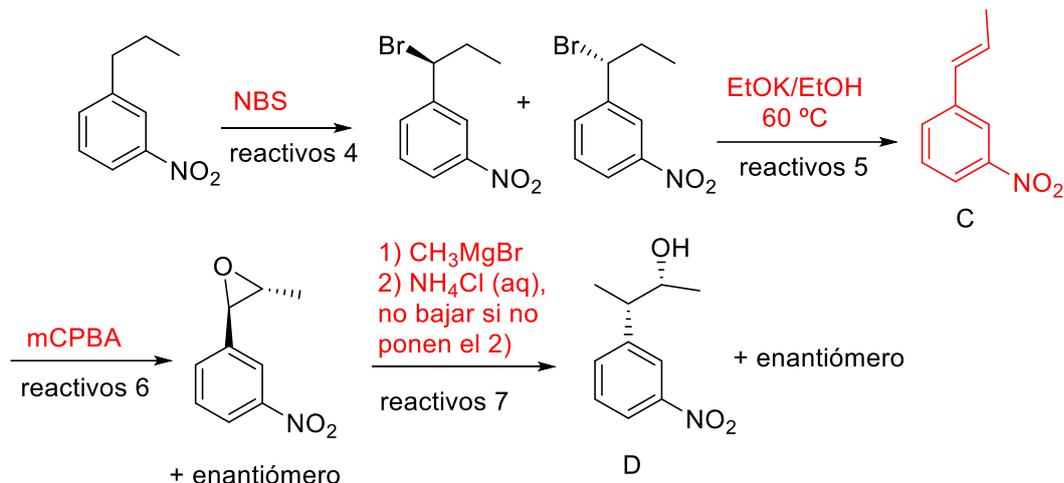
Uno de los desafíos de la síntesis de derivados del benceno es el diseño de una secuencia sintética que introduzca los sustituyentes en el orden apropiado para la obtención de la molécula objeto de síntesis. **(a)** Completa la secuencia de reacciones adecuada para la obtención del m-nitropropilbenceno indicando las estructuras de los compuestos **A** y **B** e indicando los reactivos **1**, **2** y **3** necesarios para llevarlas a cabo. **2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 12.5 pts.**



10 pts si utilizan la secuencia:

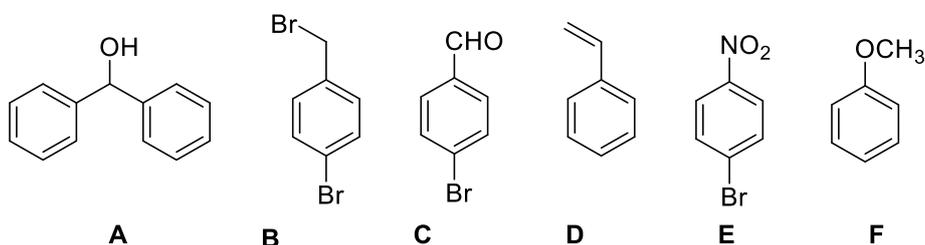


Una vez sustituido el anillo del benceno, las cadenas laterales pueden ser modificadas para introducir una variedad de grupos funcionales. **(b)** Proporciona una estructura para el compuesto **C** y los reactivos **4**, **5**, **6** y **7** necesarios para obtener el alcohol secundario **D** junto con su enantiómero, teniendo en cuenta la estereoquímica de todos los productos intermedios. **2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 12.5 pts**



(c) Completa la siguiente tabla marcando con una X cuál de los compuestos que figuran a continuación (A-F) es el **más reactivo** para la reacción que se indica. Marca solo una opción por tipo de reacción. **1 pt cada respuesta correcta. Se resta 1 pt por cada incorrecta hasta llegar a restar 6 pt. El puntaje no puede ser negativo. Total: 6 puntos**

	A	B	C	D	E	F
1. Sustitución nucleofílica bimolecular		X				
2. Sustitución electrofílica aromática						X
3. Adición electrofílica				X		
4. Sustitución nucleofílica aromática					X	
5. Sustitución nucleofílica unimolecular	X					
6. Adición nucleofílica			X			

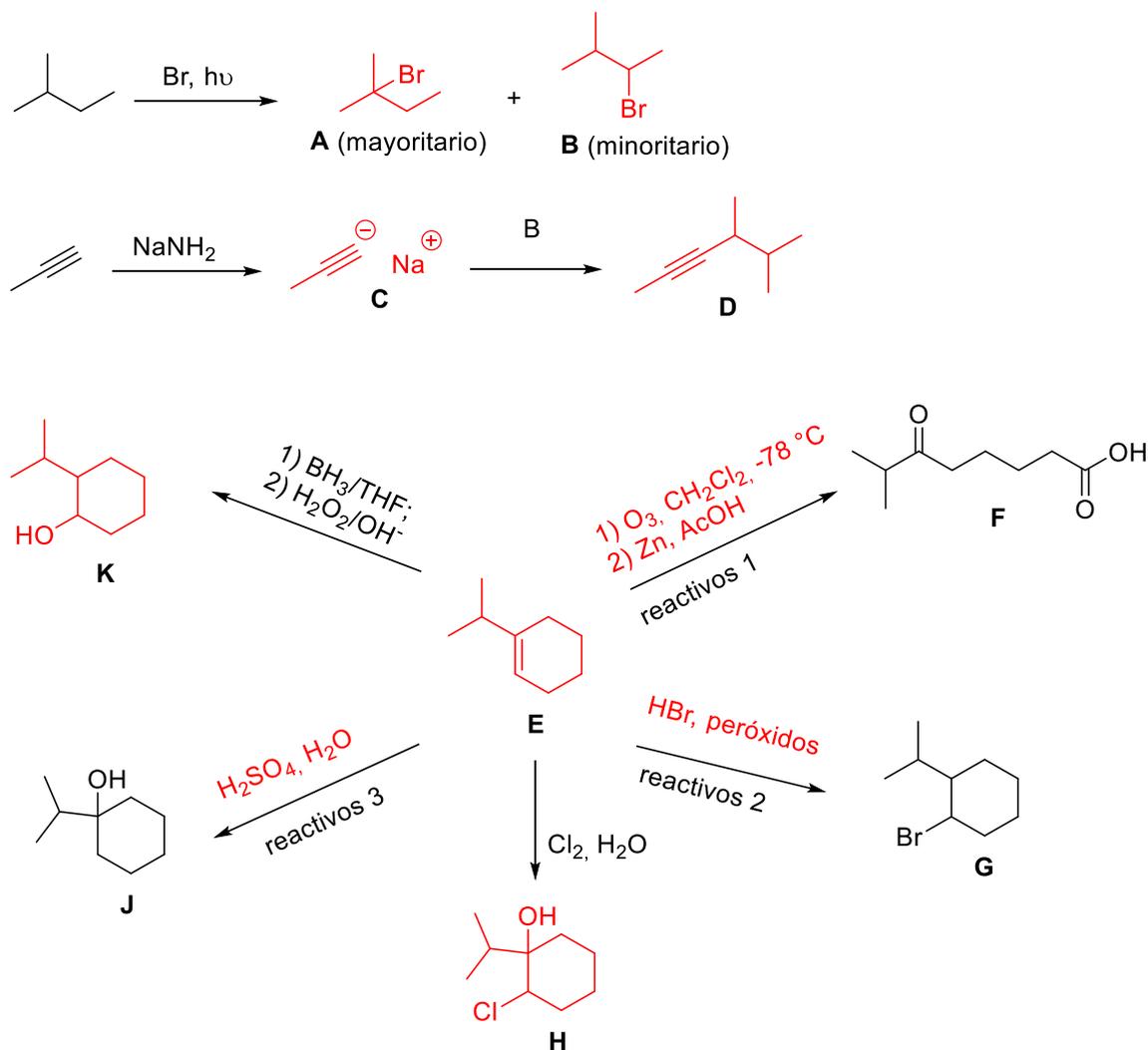


EJERCICIO 2. (35 puntos)

Los compuestos insaturados son excelentes precursores para la introducción de numerosos grupos funcionales cuya reactividad es explorada para la síntesis de compuestos más complejos.



(a) Completa los siguientes esquemas de reacciones proporcionando estructuras para los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **H** y **K** y las condiciones para los reactivos **1**, **2** y **3**. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. Nota: el compuesto **B** que se utiliza en el segundo paso de reacción es el mismo que se obtiene como compuesto minoritario en la primera reacción. **2.5 pt por cada estructura o reactivo correcto. Total: 25 pts**



(b) El compuesto **G** puede existir como 4 estereoisómeros diferentes. Proporciona estructuras para los distintos isómeros. **1 pt por cada estructura correcta. No se restan puntos por estructuras incorrectas. Total: 4 pts.**



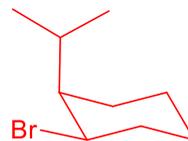


(c) Completa las siguientes sillas formulando las dos conformaciones sillas posibles de uno de los isómeros *cis* del compuesto **G**. **2 pt por cada silla bien dibujada. 2 pt por elegir bien la más estable.**

Total: 6 pts



Más estable



EJERCICIO 4. (34 puntos)

PARTE A

El ácido pentanoico (HVal) es un ácido orgánico débil de olor desagradable, que se encuentra, entre otros lados, en la planta *Valeriana officianalis*. Es por esto que también se lo conoce como “ácido valérico”, y sus sales conjugadas se denominan valeratos. Los valeratos son utilizados en perfumes y cosméticos y como aditivos en la industria alimenticia, ya que por el contrario, tienen olores frutales agradables.

Datos para la Parte A: HVal ($\delta = 0,930 \text{ g mL}^{-1}$, $M_r 102 \text{ g/mol}$, $pK_a (25^\circ\text{C}) = 4,82$), NaVal ($M_r 124 \text{ g/mol}$). $K_w = 1 \times 10^{-14} (25^\circ\text{C})$

a) Calcula el pH de una solución de valerato de sodio (NaVal) 0,450 M. **4 puntos totales**

El valerato de sodio hidroliza en agua según:



(0.5 punto parcial por plantear bien la reacción)

Como $pK_a \text{ HVal} = 4,82$, entonces $pK_b \text{ Val}^- = 14 - 4,82 = 9,18$

Planteo BM y BQ:

$$[\text{NaVal}]_0 = 0,450 \text{ M} = [\text{HVal}] + [\text{Val}^-] = [\text{Na}^+] \quad \text{(0.5 punto parcial)}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Val}^-] \quad \text{(0.5 punto parcial)}$$

Como el Val^- es una base, se espera que el pH de la solución sea mayor que 7. Entonces puede despreciarse $[\text{H}^+]$.



$$[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Val}^-] = 0,450 \text{ M} \quad (0.5 \text{ punto parcial})$$

Entonces, (0.5 punto parcial)

$$[\text{Val}^-] = 0,450 \text{ M} - [\text{OH}^-]$$

Reemplazando en la expresión de la K_b del Val^- :

$$K_b \text{Val}^- = \frac{K_w}{K_a \text{HFor}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HVal}]}{[\text{Val}^-]} = 6,61 \times 10^{-10} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0,450 - [\text{OH}^-]}$$

(0.5 punto parcial por plantear bien K_b)

Se trata de una cuadrática en $[\text{OH}^-]$. Al resolverla, se obtiene que $[\text{OH}^-] = 1,72 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Por lo tanto, **pH = 9,23**.

(0.5 punto parcial por obtener bien $[\text{OH}^-]$ y 0.5 punto por obtener bien el pH)

b) A 200 mL de esa solución se le agregan 7,00 mL de ácido valérico. Calcula el pH de la solución resultante. Considera volúmenes aditivos. **4 puntos totales**

Primero calculo la concentración final del ácido valérico:

$$7,00 \text{ mL} \times \frac{0,930 \text{ g}}{\text{mL}} \times \frac{\text{mol}}{102 \text{ g}} = 6,38 \times 10^{-2} \text{ mol HVal}$$

Se encuentran en 200 mL + 7,00 mL = 207 mL solución.

$$6,38 \times 10^{-2} \text{ mol HVal} \times \frac{1000}{207 \text{ mL}} = 0,308 \text{ M}$$

(1 punto parcial)

La concentración del valerato, corregida por dilución queda:

$$[\text{NaVal}] = 0,450 \text{ M} \times \frac{200 \text{ mL}}{207 \text{ mL}} = 0,435 \text{ M}$$

(1 punto parcial)

Dado que $[\text{NaVal}]_0 / [\text{HVal}]_0 = 0,435 \text{ M} / 0,308 \text{ M} = 1,412$, 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 HVal y NaVal. Por lo tanto, para conocer el pH es posible utilizar la ecuación de Henderson, ya que se puede asumir que $[\text{base}]_{\text{buffer}} = [\text{NaVal}]_0$ y que $[\text{ácido}]_{\text{buffer}} = [\text{HVal}]_0$ ya que, además, estamos en una zona de pH intermedio donde se cumple que tanto $[\text{H}^+]$ como $[\text{OH}^-]$ son despreciables frente a la concentración del buffer Utilizando la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{Val}^-]}{[\text{HVal}]} \right) = 4,82 + \log \left(\frac{0,435 \text{ M}}{0,308 \text{ M}} \right) = 4,97$$

2 puntos parciales, 1 por plantear Henderson-Hasselbalch y 1 por obtener bien el pH.

c) Marca con una “X” la/s opción/es que consideres correcta/s, en los recuadros correspondientes: **3 puntos totales, 1 por cada respuesta correcta. Restar 1 punto si se marca alguna respuesta incorrecta (el puntaje mínimo de este ítem es de 0 puntos).**

i- La solución del ítem b) es una solución reguladora.

X

ii- Es posible preparar una solución que regule el pH alrededor de 8, basada únicamente en HVal y NaVal.

iii- Si se le agregan 5 mL de HCl concentrado (aproximadamente 12 M) a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

X

iv- Si se le agregan 5 mL de NaOH 12 M a 200 mL de solución del ítem a), se obtiene una solución reguladora.

v- Si se tiene una solución de HVal/NaVal cuyo pH es igual al pK_a del HVal, la concentración de ambas especies es la misma.

X

d) En el laboratorio, te encargan preparar una solución reguladora de $\text{pH} = 4,2$. Calcula cuántos gramos de NaVal y cuántos mL de HVal necesitarías para preparar 100,0 mL de este buffer, teniendo en cuenta que la concentración total requerida para el buffer ($[\text{buffer}]_{\text{TOTAL}} = [\text{Val}^-] + [\text{HVal}]$) es 0,250 M. **4 puntos totales.**

Como la solución a preparar es un buffer, es posible utilizar la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular la relación de concentraciones analíticas $[\text{Val}^-]/[\text{HVal}]$:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{Val}^-]}{[\text{HVal}]} \right) = 4,82 + \log \left(\frac{[\text{NaVal}]}{[\text{HVal}]} \right) = 4,2$$

Despejando, se obtiene que:



$$\frac{[NaVal]}{[HVal]} = 0,240$$

Entonces, $[NaVal] = 0,240 \times [HVal]$

(1 punto parcial: 0.5 por plantear Henderson-Hasselbalch y 0.5 por obtener bien la relación entre concentraciones)

Por otro lado, $[NaVal] + [HVal] = 0,250 \text{ M}$

Entonces,

$$0,240 \times [HVal] + [HVal] = 0,250 \text{ M}$$

Despejando, se obtiene que: $[HVal] = 0,202 \text{ M}$. Por lo tanto, $[NaVal] = 0,048 \text{ M}$.

(1 punto parcial)

El volumen final de la solución es de 100,0 mL. Como la molaridad indica mol/1000 mL, el número de moles a agregar será una décima parte de la molaridad. Con ello y los datos de densidad del HVal y de masa molar del NaVal calculo los mL y g a agregar respectivamente:

$$n_{HVal} = 0,202 \frac{\text{mol}}{\text{Lsc}} \frac{1 \text{ L sc}}{1000 \text{ mL sc}} \times 100,0 \text{ mL sc} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{102 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{\text{mL}}{0,930 \text{ g}} = 2,22 \text{ mL}$$

(1 punto parcial)

$$n_{NaVal} = 0,048 \frac{\text{mol}}{\text{Lsc}} \frac{1 \text{ L sc}}{1000 \text{ mL sc}} \times 100,0 \text{ mL sc} = 4,80 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{124 \text{ g}}{\text{mol}} = 0,595 \text{ g}$$

Se agregan dichas cantidades y se lleva a volumen con agua destilada en un matraz de 100,0 mL.

e) Cuando te dispones a preparar la solución reguladora requerida según lo calculado en el ítem anterior, descubres que cuentas con HVal, pero que ya no te queda suficiente NaVal. Tu supervisor te recuerda que, de todas maneras, hay soluciones de HCl y NaOH 0,500 M disponibles, así que deberías poder preparar el buffer requerido sin problemas. **5 puntos totales.**

i) ¿Cuál de las dos soluciones (HCl o NaOH) te sirve para preparar la solución reguladora de pH 4,2, si sólo dispones de HVal? Justifica utilizando una reacción química balanceada.

Como tenemos HVal, es posible usar el **NaOH** para generar la base conjugada:





Si se agrega HCl sólo se estaría acidificando la solución y no es posible formar Val⁻, que es la base conjugada que necesitamos para poder preparar el buffer requerido.

(1 punto parcial. No asignar puntos si no se escribe una reacción química.)

ii) Calcula cuántos mL de HVal y de la solución elegida en e)i) necesitas ahora para preparar los 100,0 mL de buffer pH de 4,2 de concentración total 0,250 M. **4 puntos parciales.**

Nuevamente, $[NaVal] + [HVal] = 0,250 M$, y se seguirá cumpliendo que $[NaVal] = 0,240 \times [HVal]$ para que se obtenga el pH adecuado, y en el equilibrio seguiremos teniendo:

$$[HVal]_{eq} = 0,202 M \quad (2,02 \times 10^{-2} \text{ mol en los } 100,0 \text{ mL})$$

$$\text{y } [NaVal]_{eq} = 0,048 M \quad (4,80 \times 10^{-3} \text{ mol en los } 100,0 \text{ mL})$$

(1 punto parcial)

Los moles totales de buffer provendrán en este caso solamente del ácido, de manera tal que se obtiene que el volumen a agregar del ácido será ahora:

$$n_{\text{buffer TOTALES}} = 0,250 \frac{\text{mol}}{L_{sc}} \frac{1 L_{sc}}{1000 mL_{sc}} \times 100,0 \text{ mL}_{sc} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{102 g}{\text{mol}} \times \frac{\text{mL}}{0,930 g} = 2,74 \text{ mL}$$

(1 punto parcial)

Debo neutralizar $4,80 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de HVal. Utilizando NaOH 0,5 M:

$$4,80 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ mL}}{0,5 \text{ mol}} = 9,6 \text{ mL}$$

(1 punto parcial por plantear la neutralización, 1 punto parcial por el resultado correcto.)

Se agregan dichas cantidades y se lleva a volumen con agua destilada en un matraz de 100,0 mL para preparar el buffer.

f) Si se le agregan 1,50 mL de HCl 0,500 M a 50 mL de la solución reguladora preparada se observa que el pH *desciende* 0,08 unidades. Calcula el poder regulador de esta solución. **3 puntos totales.**

Recuerda que 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. En determinadas condiciones se puede aproximar la expresión de β de la siguiente manera:

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



Donde C_a y C_b corresponden al número de moles de ácido o de base fuerte agregados por litro de solución necesarios para producir un cambio en una unidad en el pH. Entonces, β tiene unidades de mol/L, es decir, molar (M).

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

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

Primero determinamos la concentración molar de HCl agregada:

$$[\text{HCl}]_{\text{agregada}} = \frac{V_{\text{HCl}} \times [\text{HCl}]_0}{V_{\text{total}}} = \frac{1,5 \text{ mL} \times 0,500 \text{ M}}{51,5 \text{ mL}} = 1,46 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(1 punto parcial)

Por lo tanto, $\Delta C_a = 1,46 \times 10^{-2} \text{ M}$. Dado que se conoce que $\Delta \text{pH} = -0,08$ (negativo, puesto que $\text{pH}_f < \text{pH}_0$), podemos calcular β .

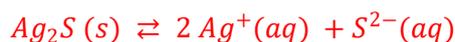
$$\beta \cong -\frac{\Delta C_a}{\Delta \text{pH}} = -\frac{1,46 \times 10^{-2} \text{ M}}{-0,08} = 0,182 \text{ M}$$

(2 puntos parciales, 1 por el planteo y 1 por el resultado. Restar 1 punto si no se considera el signo negativo)

PARTE B

Una gran cantidad de metales pueden encontrarse naturalmente en minerales formando sulfuros. Los metales de transición forman sulfuros de distintos colores y de solubilidad variable. Contesta las siguientes preguntas, considerando que los únicos equilibrios relevantes son los de solubilidad.
Datos Parte B: MnS (rosado, $\text{p}K_{\text{ps}} = 12,6$), CuS (negro, $\text{p}K_{\text{ps}} = 35$), Ag_2S (negro, $\text{p}K_{\text{ps}} = 49,1$)

g) Si tienes una solución de AgNO_3 $1 \times 10^{-10} \text{ M}$ a la cual le burbujearas H_2S (g), determina la máxima concentración de S^{2-} que podrá existir en solución para que no se observe precipitación de Ag_2S . **3 puntos totales.**



$$K_{\text{ps}} = [\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$$

Para que precipite Ag_2S , $[\text{Ag}^+]^2[\text{S}^{2-}]$ debe ser mayor a K_{ps} . Entonces, la máxima concentración de S^{2-} que puede estar en solución para que no precipite Ag_2S es aquella para la cual se cumple estrictamente la ecuación de K_{ps} con $[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$.



(1 punto parcial por plantear la expresión de K_{ps})

$$pK_{ps} = -\log(K_{ps})$$

$$K_{ps} = 10^{-pK_{ps}}$$

$$K_{ps} = 10^{-49,1} = 7,94 \times 10^{-50}$$

(1 punto parcial)

$$[S^{2-}]_{MAX} = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{7,94 \times 10^{-50}}{[1 \times 10^{-10}]^2} = 7,94 \times 10^{-30} \text{ M}$$

(1 punto parcial)

h) Se cuenta con 100,0 mL de una solución $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ de $MnSO_4$, a la cual se le agrega Na_2S sólido sin cambio de volumen. Calcula la fracción de Mn^{2+} que ha precipitado cuando la concentración de S^{2-} en solución es de $6,5 \times 10^{-6} \text{ M}$. La fracción precipitada, $f_{precipitada}$, podrás calcularla de la siguiente manera:

$$f_{precipitada} = \frac{\text{moles } Mn^{2+}_{totales} - \text{moles } Mn^{2+}_{solución}}{\text{moles } Mn^{2+}_{totales}}$$

4 puntos totales.

Como le agregamos sulfuro de sodio a una solución que contiene catión Mn^{2+} , el equilibrio que está en juego es el siguiente:



donde

$$K_{ps} = [Mn^{2+}][S^{2-}]$$

$$pK_{ps} = -\log(K_{ps})$$

$$K_{ps} = 10^{-pK_{ps}}$$

$$K_{ps} = 10^{-12,6} = 2,51 \times 10^{-13}$$

(0,5 punto parcial)

Calculo los moles totales de Mn^{2+} presentes en la solución:

$$n_{Mn \text{ totales}} = \frac{1,00 \times 10^{-6} \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times 100,0 \text{ mL} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

(0,5 punto parcial)



Mientras haya precipitado en equilibrio con los iones en solución, vale K_{ps} . Como sabemos que la concentración de sulfuro es $[S^{2-}] = 6,5 \times 10^{-6} M$, puedo despejar la concentración de $[Mn^{2+}]$ en equilibrio:

$$K_{ps} = [Mn^{2+}][S^{2-}]$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{2,51 \times 10^{-13}}{6,5 \times 10^{-6}} = 3,86 \times 10^{-8} M$$

(0,5 punto parcial)

En 100,0 mL de solución, entonces:

$$n_{Mn \text{ en solución}} = \frac{3,86 \times 10^{-8} mol}{1000 mL} \times 100,0 mL = 3,86 \times 10^{-9} mol$$

(1 punto parcial)

Podemos entonces calcular la fracción de iones Mn^{2+} precipitada:

$$f_{Mn \text{ precipitado}} = \frac{n_{Mn \text{ totales}} - n_{Mn \text{ en solución}}}{n_{Mn \text{ totales}}} = \frac{1,00 \times 10^{-7} mol - 3,86 \times 10^{-9} mol}{1,00 \times 10^{-7} mol} = 0,961$$

(1,5 puntos parciales, 0,5 por el planteo y 1 por el resultado correcto.)

i) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F) en los recuadros correspondientes: **4 puntos totales, 1 por cada respuesta correcta.**

i- La solubilidad molar del MnS es mayor que la del CuS , ya que su K_{ps} es más grande.

V

ii- La solubilidad molar del Ag_2S es menor que la del CuS , ya que su K_{ps} es más chica.

F

iii- La solubilidad del MnS en agua pura es mayor que la solubilidad del MnS en una solución de $MnSO_4$ $1 \times 10^{-4} M$.

V

iv- Si se agrega gota a gota una solución de Na_2S (completamente soluble) a una solución que contiene $MnSO_4$, $CuSO_4$ y $AgNO_3$ todos en concentración $1 \times 10^{-4} M$, se observará primero la aparición de un precipitado rosado, y en segundo lugar la aparición de un precipitado negro.

F