

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL INICIAL
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.

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

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

$1 \text{ bar} = 105 \text{ Pa} = 750 \text{ mm Hg} = 750 \text{ Torr}$

Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continuá con el siguiente**.

Ejercicio 1 (2,5 Puntos) (Puntaje sugerido 2,5 puntos, 0,5 por cada respuesta correcta)

Para cada uno de los siguientes sistemas materiales, indica cuál de los siguientes métodos de separación resultaría apropiado para separar al menos dos de sus componentes. Aplica un solo método que resulte viable para cada muestra, sin repetir los métodos en distintas muestras. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo completar el cuadro en esta hoja)

Métodos de separación: Centrifugación / Decantación / Filtración / Disolución / Destilación

Sistema	Método de separación
Sangre	Centrifugación
Sal y arena	Disolución
Agua y arena	Filtración – (Se acepta decantación si no se usó en otra mezcla)
Agua y alcohol	Destilación
Agua y aceite	Decantación

Ejercicio 2 (6 Puntos) (Puntaje sugerido 6 puntos, 2 por cada respuesta correcta)

Se tienen 3 frascos A, B y C de igual volumen, cada uno lleno con una sustancia diferente. Se sabe que hay un frasco con tolueno (C_7H_8 - pto. fusión: -95°C - pto. ebullición: 110°C), uno con argón (Ar - pto. fusión: -189°C - pto. ebullición: -186°C) y otro con nitrógeno (N_2 - pto. fusión: -210°C - pto. ebullición: -196°C),

pero no se sabe a cuál frasco corresponde cada sustancia. Para ello, se realizaron distintos experimentos, cuyas observaciones se detallan a continuación:

- Cuando los frascos se encuentran en CNPT, la masa del frasco B resultó mucho mayor que las de los frascos A y C.
- Al enfriar los frascos a -200°C , se observó que la sustancia en los frascos B y A se encontraba en estado sólido, mientras que en el frasco C se encontraba en estado líquido.

En base a esta información, asigna la sustancia que hay en cada frasco. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo completar el cuadro a continuación)

Frasco A	Argón
Frasco B	Tolueno
Frasco C	Nitrógeno

Ejercicio 3 (5 Puntos) (Puntaje sugerido 5 puntos, 1 por cada respuesta correcta)

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

- (i) La única sustancia simple de las tres es el N_2 .
- (ii) El Ar es un metal.
- (iii) El tolueno presenta 15 moléculas totales.
- (iv) La atomicidad del elemento nitrógeno en la sustancia nitrógeno es 2.
- (v) El punto de ebullición del nitrógeno es de 77 K

F
F
F
V
V

Ejercicio 4 (6 Puntos)

a) Teniendo en cuenta las siguientes sustancias: **(Puntaje sugerido 4 puntos, 1 por cada respuesta correcta y completa)**

- i. O_3 ii. aire iii. dióxido de carbono iv. NaCl v. agua vi. jugo de frutas

- Enumera las sustancias simples: **O_3**
- Enumera las sustancias compuestas: **dióxido de carbono, NaCl, agua**
- Enumera las sustancias puras: **O_3 , dióxido de carbono, NaCl, agua**
- Enumera las mezclas: **aire, jugo de frutas**

b) Ordena por radio atómico creciente: **(Puntaje sugerido 2 puntos)**

- Fr Cs Cs^+ Ba^{2+}

(No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo escribir las respuestas en esta hoja)



Ejercicio 5 (8 Puntos)

El boro es un elemento químico con dos isótopos mayoritarios estables: ^{10}B (19,9% de abundancia) y ^{11}B (80,1% de abundancia).

a) 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): **Puntaje sugerido 5 puntos, 1 por cada respuesta correcta**

- (i) Ambos isótopos presentan igual número de neutrones y distinto número de electrones.
- (ii) Ambos isótopos presentan igual número de protones y distinto número de electrones.
- (iii) Ambos isótopos presentan igual número de protones y distinto número de neutrones.
- (iv) Ambos isótopos presentan igual número de neutrones y distinto número de protones.
- (v) Ambos isótopos presentan igual número de protones e igual número de electrones.

F
F
V
F
V

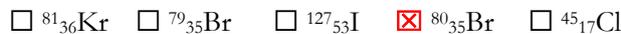
b) Sabiendo que la masa atómica del ^{10}B es 10,013 uma y que la del ^{11}B es de 11,009 uma, calcula la masa atómica promedio del elemento B (en uma). (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte) **Puntaje sugerido 3 puntos**

Calculamos el promedio ponderado de las masas atómicas de los isótopos más estables.

$$m.a.p. = (10,013 \text{ u} \cdot 19,9\% + 11,009 \text{ u} \cdot 80,1\%) / 100 \% = 10,88 \text{ u}$$

Ejercicio 6 (4 Puntos)

a) El anión X^- pertenece al grupo de los halógenos, es isoelectrónico con el catión Sr^{2+} y posee 45 neutrones. Identifica a X: **Puntaje sugerido 2 puntos**



b) El nucleido Z es un metal de transición cuya CEE es $5s^2$ y cuyo número másico es 112. Identifica a Z: **Puntaje sugerido 2 puntos**



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

Ejercicio 7 (10 Puntos)

Se tiene un sistema formado por 40 mL de agua (densidad = $1,00 \text{ g cm}^{-3}$) y 35 mL de alcohol etílico (densidad $0,789 \text{ g cm}^{-3}$), al que se le agrega cierta masa de azúcar, que no se disuelve por completo. La masa total del sistema es de 217,6 g.

a) Marca las respuestas correctas – una por pregunta. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo indicar tus respuestas en los casilleros correspondientes). **Puntaje sugerido 2 puntos, 1 por cada respuesta correcta.**

- i) El sistema es: homogéneo heterogéneo
- ii) El sistema tiene: 1 fase, 3 componentes 2 fases, 3 componentes 3 fases, 2 componentes

b) Sabiendo que en estas condiciones se pueden disolver 184,2 g de azúcar por cada 100 g de la mezcla de solventes, calcula la masa de azúcar que quedó sin disolver. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja). **Puntaje sugerido 4 puntos**

- 25,5 g 150 g 142,6 g 12,5 g

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ g} \qquad m_{\text{etanol}} = 27,6 \text{ g}$$

$$m_{\text{azúcar total}} = 217,6 \text{ g} - 40 \text{ g} - 27,6 \text{ g} = 150 \text{ g}$$

$$m_{\text{disuelta por mezcla}} = 124,5 \text{ g} \qquad m_{\text{sin disolver}} = 25,5 \text{ g}$$

c) Calcula el % m/m del etanol en la fase líquida (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte). **Puntaje sugerido 4 puntos**

Si no pudiste resolver el ítem anterior, considera que quedaron 40 g de azúcar sin disolver.

En primer lugar, calculamos la masa de la fase líquida, restando la masa de azúcar sin disolver a la masa total:

$$m_{\text{fase líquida}} = 217,6 \text{ g} - 25,5 \text{ g} = 192,1 \text{ g}$$

En esta masa de sistema hay 35 ml de etanol, que corresponden a $m_{\text{EtOH}} = \text{densidad}_{\text{EtOH}} \times V_{\text{EtOH}} = 35 \text{ mL} \times 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} = 27,62 \text{ g}$ etanol. Por lo tanto,

$$\%m/m \text{ del etanol} = 14,4 \%$$

Considerando 40 g sin disolver:

$$m_{\text{fase líquida}} = 217,6 \text{ g} - 40 \text{ g} = 177,6 \text{ g}$$

$$\%m/m \text{ del etanol} = 15,5 \%$$

Ejercicio 8 (10 Puntos)

El CuSO_4 es un compuesto químico de color azul comúnmente utilizado como fertilizante.

a) Nombra el compuesto. **Puntaje sugerido 1 punto**

Nombre del compuesto: **Sulfato de cobre (II), Sulfato cúprico**

b) ¿De qué tipo de compuesto se trata? (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja): **Puntaje sugerido 1 punto**

- Sal Binaria Oxoácido Oxosal

c) Calcula el % m/m del oxígeno en el compuesto. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja) **Puntaje sugerido 4 puntos**

- 10,02% 40,09 % 64,01% 43,23%

1 mol $\text{CuSO}_4 = 159,5 \text{ g CuSO}_4$ contienen 4 mol at O = 64 g O

% m/m del O en $\text{CuSO}_4 = 40,09 \%$

d) Cuando este compuesto se disuelve en agua, la solución toma un color azul debido al Cu(II) disuelto. Si se le agregan gotas de solución de BaCl_2 , se observa la formación de un sólido blanco del cual se sabe que contiene iones Ba(II) y sulfato, mientras que el sobrenadante (la solución) permanece azulado. Escribe una reacción química que represente este proceso y decide, a continuación, qué tipo de reacción es. **Puntaje sugerido 3 puntos**

Reacción química:



e) Es una reacción de (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja): **Puntaje sugerido 1 punto**

- Neutralización Intercambio Combustión

Ejercicio 9 (6 Puntos)

El alcohol isopropílico es un agente frecuentemente utilizado en desinfectantes. Su fórmula molecular es $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. En presencia de oxígeno, puede combustionar completamente, liberando una gran cantidad de energía en forma de calor. Marca la respuesta correcta en cada caso (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja):

a) La combustión del isopropanol es un proceso: endotérmico exotérmico **Puntaje sugerido 1 punto**

b) Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F): **Puntaje sugerido 1 punto (0,25 por respuesta correcta)**

(i) En una reacción de combustión los únicos productos posibles son H_2O y CO_2 .

(ii) La reacción presenta dos reactivos y dos productos.

(iii) La reacción presenta un reactivo y dos productos.

F
V
F

(iv) El H₂ es uno de los reactivos involucrados en la combustión.

F

c) La combustión completa de 1,00 g de isopropanol (60,1 g mol⁻¹) produce (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja): **Puntaje sugerido 4 puntos**

0,3 g H₂O y 0,7 g CO₂ 1,2 g de H₂O y 2,2 g de CO₂ 2,4 g H₂O y 4,4 g CO₂

Ejercicio 10 (13 Puntos)

El nitrato de amonio (NH₄NO₃) es otra sal también utilizada frecuentemente como fertilizante. Sin embargo, a altas temperaturas, puede resultar explosivo. A temperaturas entre 150°C y 300°C, el sólido se descompone completamente en agua, y monóxido de dinitrógeno, sin observarse fases condensadas al finalizar la reacción.

a) Escribe una reacción química balanceada que represente este proceso. Considera los estados de agregación de las sustancias involucradas. **Puntaje sugerido 2 puntos**

Reacción química:



A temperaturas mayores a 300°C, el sólido se descompone completamente según la siguiente reacción:



b) Cuando 0,0365 mol de sal se descomponen completamente por esta vía, los gases resultantes se recolectan a 300°C en un recipiente rígido de 2,00 dm³ de capacidad.

i) Calcula el número de átomos de N presentes en 0,0365 mol de sal. **Puntaje sugerido 3 puntos**

7,32.10⁻² 2,20.10²² 3,66.10⁻² 1,20.10²⁴ 4,39.10²²

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

3,65x10⁻² mol NH₄NO₃ que contienen 7,30x10⁻² mol átomos N = 4,39x10²² átomos N

ii) Calcula la presión ejercida por la mezcla de gases una vez finalizada la reacción. **Puntaje sugerido 3 puntos**

6 Torr 3 Torr 2281 Torr 4562 Torr 1955 Torr

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

3,65x10⁻² mol NH₄NO₃ producen 3,65x10⁻² mol N₂ (g), 1,82x10⁻² mol O₂ (g) y 7,30x10⁻² mol H₂O. En total = 0,128 mol gases, p_T = 3,04 bar

$$p_T V = n_T R T \quad n_T = 0,128 \text{ mol} \quad T = 300^\circ\text{C} = 573 \text{ K} \quad V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$p_T = 3,04 \text{ bar}$$

Esto equivale a 2281 Torr.

c) Cierta tiempo luego de transcurrida la reacción, el recipiente se enfría a 50°C. Estima la presión total (en bar) ejercida por las sustancias que permanecen gaseosas en el recipiente en estas condiciones. (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte). **Puntaje sugerido 5 puntos**

Datos: $T_{eb}(\text{H}_2\text{O}) = 373\text{K}$; $T_{eb}(\text{N}_2) = 77\text{K}$; $T_{eb}(\text{O}_2) = 90\text{K}$

En este caso, tenemos $3,65 \times 10^{-2}$ mol N_2 (g), $1,82 \times 10^{-2}$ mol O_2 (g), pero no hay H_2O (g) ya que debido al enfriamiento, la misma se encuentra en estado líquido. En total = $5,47 \times 10^{-2}$ mol gases

$$p_T V = n_T R T \quad n_T = 5,47 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad T = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K} \quad V = 2,00 \text{ dm}^3$$

$$p_T = 0,734 \text{ bar}$$

Restar 3 puntos si se considera el agua como gaseosa.

Ejercicio 11 (7 Puntos)

La masa de una molécula de una sustancia de fórmula X_4 es $2,06 \times 10^{-22}$ g. Calcula:

a) La masa de un mol de átomos de X. (Debes presentar la resolución completa de este ejercicio en hoja aparte) **Puntaje sugerido 3 puntos**

Como una molécula contiene 4 átomos de X y pesa $2,06 \cdot 10^{-22}$ g, podemos calcular cuánto pesan $6,02 \cdot 10^{23}$ átomos (1 mol) de X

$$4 \text{ átomos X} \text{ ---- } 2,06 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos X} \text{ --- } 31,00 \text{ g}$$

Rta: 31,00 g

b) La masa molar de la sustancia. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja) **Puntaje sugerido 2 puntos**

$2,06 \cdot 10^{-22}$ g 124,0 g 124,0 u 31,00 g 31,00 u

Si 1 molécula de X_4 pesa $2,06 \cdot 10^{-22}$ g $\rightarrow 6,02 \cdot 10^{23}$ moléculas de X_4 (1 mol) = 124,0 g

c) La masa atómica de X. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja) **Puntaje sugerido 2 puntos**

$5,15 \cdot 10^{-23}$ u $8,24 \cdot 10^{-22}$ g 124,0 u 31,00 g 31,00 u

Como la masa de 1 mol de átomos de X es de 31,0 g, entonces la masa atómica de X es 31,0 u ($5,15 \cdot 10^{-23}$ g).

Ejercicio 12 (4 Puntos)

Calcula la masa de KIO_3 que contiene el doble de átomos de oxígeno que 35 mL de CH_3OH (cuya densidad es 0,792 g/mL). (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja) **Puntaje sugerido 4 puntos**

366,0 g 142,7 g 61,0 g 196,8 g 123,4 g 151,2 g

$35 \text{ mL CH}_3\text{OH} = 27,72 \text{ g CH}_3\text{OH}$, $M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 32 \text{ g/mol} \rightarrow n_{\text{O}} = 0,866 \text{ mol}$

$2 \cdot n_{\text{O}} = 1,73 \text{ mol átomos O}$

Si 1 mol $\text{KIO}_3 = 214,0 \text{ g/mol}$ contienen 3 mol átomos O, se necesitan 123,4 g KIO_3 .

Ejercicio 13 (6 Puntos)

Existe una variedad de principios activos que se pueden usar como solutos para crear mezclas que actúen como repelentes de mosquitos. Cada uno de ellos se debe usar en una composición fija, y posee una duración de protección distinta:

Principio activo	g principio activo cada 100 g de mezcla repelente	Duración de la protección por cada aplicación
DEET	30%	10 h
IR3535	20%	6 h
Icaridina	20%	8 h

a) Calcula la **masa de mezcla repelente** que será necesaria para garantizar una protección durante 120 h. Tener en cuenta que para ello harán falta varias aplicaciones y suponer que en cada aplicación se utiliza 1 g de mezcla repelente. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo completar tu respuesta en el cuadro a continuación) **Puntaje sugerido 3 puntos**

Principio activo	Masa de mezcla repelente
DEET	12 g
IR3535	20 g
Icaridina	15 g

Sabiendo la duración del efecto de cada repelente por cada aplicación de 1g, podemos calcular cuántos gramos de repelente se requieren en cada caso para cubrir 120 h según:

$(\# \text{ aplicaciones}) = 120 \text{ h} / (\text{duración de protección})$

$\text{masa de mezcla} = 1 \text{ g} \times (\# \text{ aplicaciones})$

b) Ordena a las tres sustancias según la **masa creciente de cada principio activo** que será necesaria para garantizar una protección durante 120 h. Tener en cuenta que para ello harán falta varias aplicaciones y suponer que en cada aplicación se utiliza 1 g de mezcla repelente. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo completar tu respuesta en esta hoja) **Puntaje sugerido 3 puntos**

Si no pudiste resolver el ítem a, considera que las masas requeridas de mezcla repelente son: para DEET 40 g; para IR3535 70 g; y para icaridina 35 g.

Teniendo en cuenta el % m/m de cada componente activo en cada una de las mezclas repelentes, podemos calcular los gramos de cada principio activo necesarios en cada caso:

DEET: 3,6 g según rta a) ó 12 g según dato suplementado

IR3535: 4 g según rta a) ó 14 g según dato suplementado

Icaridina: 3 g según rta a) ó 7 g según dato suplementado

Ordenando por masa creciente:

Icaridina < DEET < IR3535

Ejercicio 14 (4,5 Puntos)

La molécula de biperidina tiene 76,90% de C, 5,16% de H y 17,94% de N. Indica su fórmula mínima. (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja) **Puntaje sugerido 4,5 puntos**

C₅H₄N C₄H₅N C₁₀H₈N₂ C₆H₅N

Por cada 100 g de biperidina hay 76,90 g C (6,4 mol átomos C); 5,16 g H (5,16 mol átomos H) y 17,94 g N (1,28 mol átomos de N).

Entonces, por cada mol de átomos de N en la biperidina hay 5 mol de átomos de C y 4 mol de átomos de H. Por lo tanto, la fórmula mínima es C₅H₄N.

Ejercicio 15 (4 Puntos)

Se tienen dos globos de igual volumen a la misma presión y temperatura. Uno de ellos está lleno de N₂ y el otro de He. Indica si las siguientes afirmaciones son verdaderas (V) o falsas (F) (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar los casilleros en esta hoja): **Puntaje sugerido 4 puntos, 1 por cada respuesta correcta**

(i) Ambos globos contienen igual cantidad de sustancia.

V

(ii) Ambos globos contienen la misma masa total.

F

(iii) El globo con N₂ es más pesado que el globo con He.

V

(iv) El globo con He contiene mayor cantidad de sustancia que el globo con N₂.

F

Ejercicio 16 (4 Puntos)

Un recipiente con tapa móvil de 3,5 L contiene gas neón a una dada presión y 10°C. Si se desea duplicar el volumen manteniendo la presión constante sin que se escape gas, la variación de temperatura ($T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$) que deberá experimentar el gas será (No debes presentar resolución de este ejercicio, sólo marcar la opción correcta en esta hoja): **Puntaje sugerido 4 puntos**

- 293°C 283°C 10°C 20°C

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

19 DE SEPTIEMBRE DE 2024

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1

RESPUESTAS

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.

$0\text{ }^{\circ}\text{C} \equiv 273,15\text{ K}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$; $R = 0,082\text{ L atm K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

$p \times V = n \times R \times T$; $x_A = n_A / n_T$; $Q = m \times C_p \times \Delta T$.

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**.

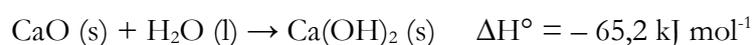
Notas de corrección:

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. Igualmente, un razonamiento incorrecto basado en una idea incorrecta de un ítem anterior se considera correcto (por ejemplo, si plantea mal una estructura de Lewis pero luego asigna la geometría de manera consistente con esa estructura, la geometría se considera correcta). **En ningún caso el puntaje asignado a un ítem podrá ser inferior a 0 puntos.**

Ejercicio 1 (25 Puntos)

“Cal” es el nombre que se da a las distintas formas en que pueden presentarse el óxido y el hidróxido de calcio (CaO y Ca(OH)_2 , respectivamente). Estos compuestos presentan numerosas aplicaciones en la industria y en el control de contaminantes ambientales.

La reacción del CaO con agua genera Ca(OH)_2 . Esta reacción es muy exotérmica, lo cual hace que sea peligroso almacenar y transportar la cal en recipientes de madera, ya que podría provocar incendios en las bodegas de los barcos:



a) Sabiendo que el oxígeno y el hidrógeno son gases formados por moléculas diatómicas a temperatura ambiente, y que el calcio es un elemento metálico, escribir una ecuación para la reacción de formación del Ca(OH)_2 . No olvides incluir los estados de agregación.



No se asignan puntos parciales por coeficientes estequiométricos correctos.

Restar de a 1 punto por cada omisión o error en estados de agregación (como máximo 2 puntos).

Restar 2 puntos si balancea para otra cantidad de producto que no sea un mol.

Si sólo escribe bien todas las especies, teniendo mal el balanceo y estados de agregación incorrectos u omitidos, suma sólo 1 punto en total.

5 puntos totales

b) A partir de la información proporcionada en el enunciado y teniendo en cuenta los datos al final del ejercicio, calcular la entalpía estándar de formación del Ca(OH)_2 .



3 puntos por reconocer que la ecuación global es la suma de estas 3 ecuaciones; no hace falta que muestre explícitamente la suma de las 3 ecuaciones. No se asignan puntos parciales por “reacciones bien usadas”. Si el planteo es consistente con una reacción incorrecta del ítem (a) y correcto, asignar todos los puntos.



2 puntos por identificar que deben sumar las 3 contribuciones (incluyendo el signo correcto) y 1 punto por hacer bien el cálculo. Si planteó mal las ecuaciones anteriores pero plantea un cálculo consistente, también tiene 2 puntos (o 3, si hace bien su cálculo).

6 puntos totales

c) Una muestra de 500 g de agua reacciona con una cantidad equimolar de CaO (es decir, la misma cantidad de moles de cada uno). Calcular la temperatura final alcanzada (expresada en $^{\circ}\text{C}$) al concluir la reacción, suponiendo que todo el calor es absorbido por el producto formado, y que la temperatura inicial es 25°C .

$$n (\text{H}_2\text{O}) = 27,8 \text{ mol} ; n (\text{CaO}) = 27,8 \text{ mol} \text{ (1 punto)}$$

$$Q = 27,8 \text{ mol} \times [-65,2 \text{ kJ mol}^{-1}] = -1812,6 \text{ kJ}$$

2 puntos por plantear bien la expresión y 1 punto por hacer bien el cálculo; si calculó mal los moles no se vuelve a penalizar.

$$-Q = n (\text{Ca(OH)}_2) \times C_p (\text{Ca(OH)}_2) \times (T_f - 25 \text{ }^\circ\text{C}) \rightarrow T_f = 758,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

2 puntos por plantear bien la expresión, 1 punto por usar el C_p correcto, 2 puntos por reconocer que debe usarse $-Q$ y 1 punto por hacer bien el cálculo; si calculó mal Q en el paso anterior no se vuelve a penalizar por usar un número incorrecto.

10 puntos totales

d) Si la capacidad calorífica del Ca(OH)_2 fuera igual (es decir, su valor numérico) a la del CaO , ¿cómo hubiese sido la temperatura final alcanzada, en comparación? Marcar con una X la opción que consideres correcta:

La temperatura alcanzada hubiese sido mayor , ya que al ser más baja la capacidad calorífica del producto, este absorbería más calor para un cierto valor de ΔT .	
La temperatura alcanzada hubiese sido menor , ya que al ser más baja la capacidad calorífica del producto, este absorbería más calor para un cierto valor de ΔT .	
La temperatura alcanzada hubiese sido mayor , ya que al ser más baja la capacidad calorífica del producto, este absorbería menos calor para un cierto valor de ΔT .	X
La temperatura alcanzada hubiese sido menor , ya que al ser más baja la capacidad calorífica del producto, este absorbería menos calor para un cierto valor de ΔT .	
La temperatura alcanzada hubiese sido la misma , ya que esta no depende de la capacidad calorífica del producto sino del calor liberado por la reacción.	

4 puntos totales. No obtiene puntos si marca más de una opción.

Datos

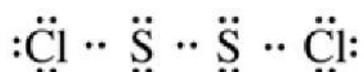
Capacidades caloríficas: $C_p (\text{CaO}) = 53,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; $C_p (\text{Ca(OH)}_2) = 88,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Entalpías estándar de formación: $\Delta H^\circ_f (\text{CaO}) = -635,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ejercicio 2 (40 Puntos)

El dicloruro de diazufre es un compuesto químico de fórmula S_2Cl_2 , que forma un líquido amarillento en condiciones ambiente.

a) Representar la estructura de Lewis para este compuesto, sabiendo que la conectividad es Cl-S-S-Cl .

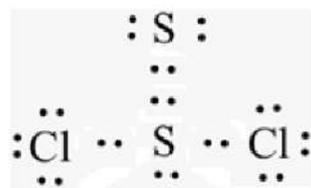


La estructura es correcta o no, no se asignan puntos parciales por átomos o enlaces bien colocados. Si faltan electrones, está incorrecta. Si faltan átomos, está incorrecta. Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representarlos. Se restan 3 puntos si utiliza símbolos distintos para los electrones y/o representa alguna unión “dativa”.

4 puntos totales

Cuando el S_2Cl_2 se expone a radiación ultravioleta, se obtiene *cloruro de titionilo*, un compuesto que tiene la misma fórmula molecular pero distinta estructura (aquellos compuestos que presentan igual fórmula molecular pero distinta estructura se denominan “isómeros”).

b) Representar la estructura de Lewis para el cloruro de titionilo sabiendo que su geometría molecular es piramidal (o pirámide de base trigonal).

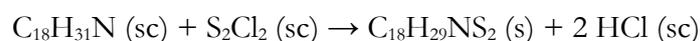


La estructura es correcta o no, no se asignan puntos parciales por átomos o enlaces bien colocados. Si faltan electrones, está incorrecta. Si faltan átomos, está incorrecta. Si coloca un enlace simple S – S, la estructura se considera correcta. Si coloca un Cl como átomo central, se asigna la mitad del puntaje. Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representarlos. Se restan 3 puntos si utiliza símbolos distintos para los electrones y/o representa alguna unión “dativa” (no volver a penalizar esto si ya se penalizó en el ítem anterior).

4 puntos totales

El S_2Cl_2 se utiliza en la síntesis de colorantes, ya que permite introducir enlaces C–S en compuestos carbonados. Estos enlaces, muy comunes en algunos colorantes orgánicos, son difíciles de generar.

Una solución que contiene 391 mg de S_2Cl_2 se agregó a otra solución que contiene 500 mg 2,4,6-Tri-t-butilanilina ($C_{18}H_{31}N$). Al finalizar la reacción, se obtuvieron 434 mg del producto buscado, de fórmula $C_{18}H_{29}NS_2$. La reacción está representada por la siguiente ecuación (balanceada):



c) Calcular el rendimiento (en %) de esta reacción.

391 mg $S_2Cl_2 \equiv 2,89 \text{ mmol}$ ($M = 135,2 \text{ g mol}^{-1}$) (1 punto)

500 mg $C_{18}H_{31}N \equiv 1,92 \text{ mmol}$ ($M = 261 \text{ g mol}^{-1}$) (1 punto)

434 mg $C_{18}H_{29}NS_2 \equiv 1,35 \text{ mmol}$ ($M = 321,2 \text{ g mol}^{-1}$) (1 punto)

El reactivo limitante es el $C_{18}H_{31}N$. Cantidad esperada de $C_{18}H_{29}NS_2 = 1,92 \text{ mmol}$.

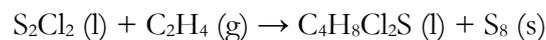
1 punto por reconocer que hay un reactivo limitante y 2 puntos por elegir el reactivo limitante correcto. Recordar no doble penalizar.

Rendimiento = $(1,35 \text{ mmol} / 1,92 \text{ mmol}) \times 100 = 70,3 \%$

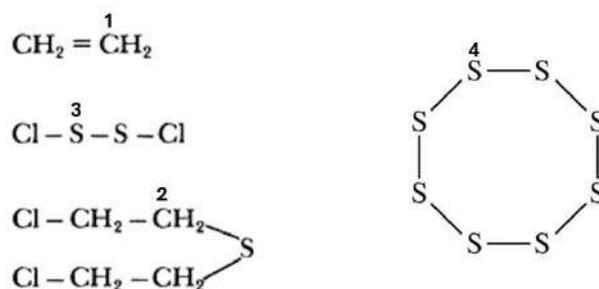
1 punto por la expresión y 1 punto por hacer bien el cálculo. Recordar no doble penalizar.

8 puntos totales

El S_2Cl_2 se ha utilizado en el pasado para obtener gas mostaza, un compuesto de fórmula $C_4H_8Cl_2S$ (que en realidad es líquido a temperatura ambiente), tristemente célebre por haber sido utilizado como arma química durante la Primera Guerra Mundial. La siguiente ecuación (**no balanceada!**) representa la obtención de este compuesto a $25^\circ C$:



A continuación se presentan las estructuras de los compuestos involucrados en la reacción anterior (no son estructuras de Lewis, sólo muestran la conectividad y qué tipo de enlace hay entre los distintos átomos):



Nota: “ CH_2 ” representa un átomo de carbono unido a dos átomos de hidrógeno mediante un enlace simple con cada uno de ellos. En el C_2H_4 el enlace doble es entre los dos átomos de carbono. En el $C_4H_8Cl_2S$, el “esqueleto” del compuesto es: $Cl - C - C - S - C - C - Cl$.

d) Completar la siguiente tabla referida a la geometría molecular en torno a los átomos indicados con números en la figura:

Átomo	Geometría molecular local
C en CH ₂ CH ₂ (1)	Plana trigonal
C en C ₄ H ₈ Cl ₂ S (2)	Tetraédrica
S en el S ₂ Cl ₂ (3)	Angular
S en el S ₈ (4)	Angular

1,5 puntos cada opción correcta. 6 puntos totales.

e) Utilizando los datos de energía de enlace y energías de transición de fase proporcionados a continuación, estimar un valor para la variación de energía de la reacción de obtención del (C₄H₈Cl₂S).

$$E(\text{C} = \text{C}) = 611 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{S} - \text{Cl}) = 251 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C} - \text{C}) = 348 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{S} - \text{S}) = 266 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C} - \text{H}) = 414 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Vaporización}}(\text{S}_2\text{Cl}_2) = 41,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C} - \text{Cl}) = 328 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Vaporización}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}) = 59,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{C} - \text{S}) = 259 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Sublimación}}(\text{S}_8) = 45 \text{ kJ mol}^{-1}$$



2 puntos por balaceo.

Energía de enlace en el S₂Cl₂: $2 \times E(\text{S} - \text{Cl}) + E(\text{S} - \text{S}) = 768 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energía de enlace en el C₂H₄: $4 \times E(\text{C} - \text{H}) + E(\text{C} = \text{C}) = 2267 \text{ kJ mol}^{-1}$

Energía de enlace en el C₄H₈Cl₂S:

$$8 \times E(\text{C} - \text{H}) + 2 \times E(\text{C} - \text{C}) + 2 \times E(\text{C} - \text{Cl}) + 2 \times E(\text{C} - \text{S}) = 5182 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Energía de enlace en el S₈: $8 \times E(\text{S} - \text{S}) = 2128 \text{ kJ mol}^{-1}$

1,5 puntos por reconocer y calcular cada contribución debida a los enlaces de cada compuesto, incluyendo el número de enlaces de cada tipo, independientemente del signo (6 puntos).

Energía de los enlaces que se rompen: $8 \times E(\text{S}_2\text{Cl}_2) + 16 \times E(\text{C}_2\text{H}_4) = 42416 \text{ kJ}$

Energía de los enlaces que se forman: $- [8 \times E(\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}) + E(\text{S}_8)] = - 43584 \text{ kJ}$

2 puntos por considerar los coeficientes estequiométricos (si no intentó balancear no se le asignan estos dos puntos; si balanceó mal pero acá usa los coeficientes estequiométricos que planteó, se le asignan los 2 puntos).

3 puntos por poner el signo correcto a todas las energías de enlace según si son de productos o de reactivos.

Tres de los compuestos se encuentran en fase condensada, por lo que deben pasarse a fase gaseosa para poder utilizar las energías de enlace:

$$\text{Vaporización del S}_2\text{Cl}_2: 8 \times E_{\text{Vaporización}} (\text{S}_2\text{Cl}_2) = 328,8 \text{ kJ}$$

$$\text{Condensación del C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}: - [8 \times E_{\text{Vaporización}} (\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S})] = - 478,4 \text{ kJ}$$

$$\text{Condensación del S}_8: - [1 \times E_{\text{Sublimación}} (\text{S}_8)] = - 45 \text{ kJ}$$

3 puntos por las contribuciones de cambio de fase (1 punto por cada una, incluyendo que tenga su signo correcto).

$$E_{\text{Reacción}} = 42416 \text{ kJ} - 43584 \text{ kJ} + 328,8 \text{ kJ} - 478,4 \text{ kJ} - 45 \text{ kJ} = - 1362,6 \text{ kJ}$$

2 puntos por hacer el cálculo que incluye todos los términos que el/la estudiante consideró en su análisis.

Si realiza todo el procedimiento para otro balanceo (correcto) de la ecuación, se considera correcto.

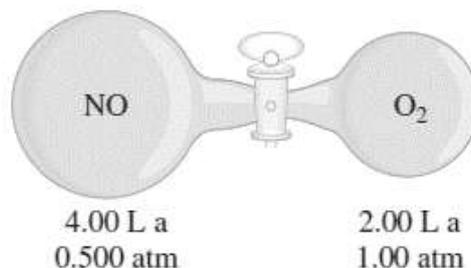
18 puntos totales

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.

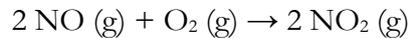
Si el procedimiento utilizado por el/la estudiante no es el mismo que se muestra en esta resolución, asignar el puntaje según las ideas correctas que haya en ese procedimiento, en base al esquema proporcionado aquí.

Ejercicio 3 (35 Puntos)

Para estudiar el proceso de mezcla de gases que reaccionan químicamente, se diseñó un dispositivo experimental que se muestra en la figura:



Inicialmente los gases NO y O₂ se encuentran separados; una vez que se abre la válvula, los gases se mezclan y ocurre la reacción dada por:



a) Calcular la presión en el interior del recipiente y las fracciones molares de todos los gases presentes una vez concluida la reacción, sabiendo que su rendimiento es 76,8 %, teniendo en cuenta que en todo momento la temperatura es 100 °C y que el volumen del recipiente entero es 6,00 L (es decir, el tubo que conecta ambos recipientes no aporta al volumen total).

Inicialmente (aplicando la ecuación de gases ideales a cada recipiente por separado):

$$n(\text{NO}) = 0,0654 \text{ mol} ; n(\text{O}_2) = 0,0654 \text{ mol} \text{ (1 punto cada uno)}$$

El reactivo limitante es el NO (2 puntos por reconocer esto)

Al concluir la reacción:

$$n(\text{NO}_2) = 0,768 \times 0,0654 \text{ mol} = 0,0502 \text{ mol} \text{ (1 punto)}$$

$$n(\text{NO}) = 0,0654 \text{ mol} - 0,0502 \text{ mol} = 0,0152 \text{ mol} \text{ (1 punto)}$$

$$n(\text{O}_2) = 0,0654 \text{ mol} - 0,0251 \text{ mol} = 0,0403 \text{ mol} \text{ (1 punto)}$$

$$n(\text{tot}) = 0,106 \text{ mol} \text{ (1 punto)}$$

Utilizando la ecuación de gases ideales para el volumen total y la cantidad de moles total:

$$p = 0,541 \text{ atm} \text{ (1 punto)}$$

$$x(\text{NO}_2) = 0,0502 / 0,106 \text{ mol} = 0,474$$

$$x(\text{NO}) = 0,0152 / 0,106 \text{ mol} = 0,143$$

$$x(\text{O}_2) = 0,0403 \text{ mol} / 0,106 \text{ mol} = 0,380$$

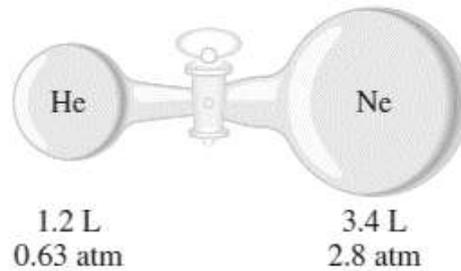
(1 punto por el cálculo de cada fracción molar)

12 puntos totales

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.

Se diseñó otro experimento para estudiar el proceso de mezcla de gases que no reaccionan entre sí, utilizando el siguiente dispositivo:



Inicialmente, el recipiente contiene helio y neón separados por una válvula. Una vez abierta la válvula, los gases se mezclan, sin reaccionar, ocupando ambos la totalidad del recipiente.

b) Calcular la presión en el interior del recipiente y las presiones parciales al final del experimento, sabiendo que en todo momento la temperatura permanece constante y que el volumen del recipiente entero es 4,6 L (es decir, el tubo que conecta ambos recipientes no aporta al volumen total).

$p \times V = n \times R \times T$ (aplica al Ne en su recipiente, al He en su recipiente, y a la mezcla en el volumen total) (2 puntos por reconocer esto)

$$[p \times V] (\text{helio}) = [n \times R \times T] = 0,756 \text{ L atm} = \text{cte (no cambia T ni n)}$$

$$[p \times V] (\text{neón}) = [n \times R \times T] = 9,52 \text{ L atm} = \text{cte (no cambia T ni n)}$$

2 puntos por reconocer que $p \times V$ para cada gas permanece constante y 1 punto por los cálculos.

$$p(\text{helio}) \times V_t = 0,756 \text{ L atm} \rightarrow p(\text{helio}) = 0,164 \text{ atm (1 punto)}$$

$$p(\text{neón}) \times V_t = 9,52 \text{ L atm} \rightarrow p(\text{neón}) = 2,07 \text{ atm (1 punto)}$$

$$p = 2,23 \text{ atm (1 punto)}$$

8 puntos totales

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.

c) Marcar con una X en la siguiente tabla qué tipo/s de interacciones presenta/n las moléculas de cada uno de los gases entre sí:

Compuesto	Dispersión	Dipolo - Dipolo	Puente hidrógeno	Iónicas
He	X			
Ne	X			
NO	X	X		
O ₂	X			
NO ₂	X	X		

1 punto cada opción correcta. Cada opción incorrecta resta 2 puntos.

7 puntos totales. El puntaje total no puede ser inferior a 0 puntos.

d) Ordenar los compuestos presentados en el ítem anterior según su temperatura de ebullición:

Menor temp. de ebullición				Mayor temp. de ebullición
He	Ne	O₂	NO	NO₂

2 puntos por cada par de compuestos ordenados correctamente uno respecto del otro.

8 puntos totales

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
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.

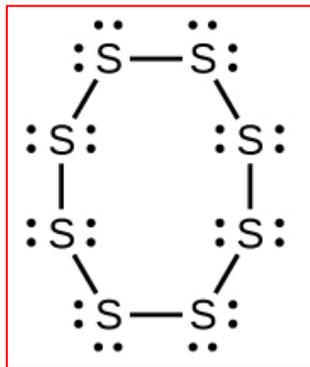
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

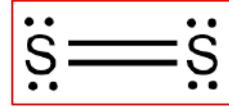
Empleando la técnica “Difracción de Rayos X” (DRX), se determinaron los valores experimentales para diferentes distancias de enlace en diferentes compuestos azufrados. La tabla que se presenta a continuación condensa la información obtenida:

Especie	d(S-S) / Å	d(S-O) / Å
Na ₂ S ₂ O ₃	2,01	1,47
S ₂	1,89	-
S ₈	2,04	-
Na ₂ SO ₄	-	1,49
BaS ₄ O ₆	2,02 / 2,1	1,46
H ₂ SO ₄	-	1,42 / 1,58

- (a) Construye estructuras de Lewis para las moléculas de S₂ y S₈ y explica por qué la distancia de enlace S–S es menor para S₂ respecto a la hallada en S₈. Ten en cuenta que la molécula S₈ es cíclica (los ocho azufres forman un ciclo de ocho miembros).



S_8

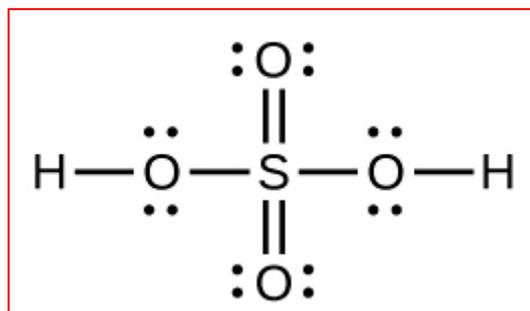


S_2

Los enlaces en la molécula de S_2 son dobles a diferencia de la molécula de S_8 en donde son simples. Eso explica que las longitudes de enlace sean diferentes: los enlaces dobles poseen distancias de enlaces más cortas que los simples. **3 Puntos parciales cada estructura. 6 Puntos totales**

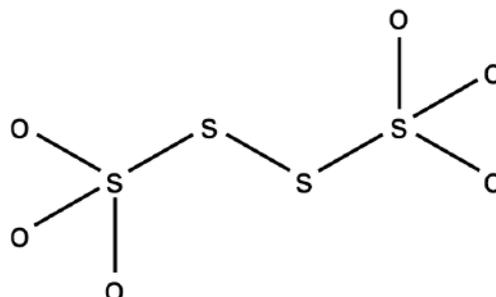
(b) ¿Por qué para el ácido sulfúrico se informan dos distancias de enlace distintas S–O?

La estructura de Lewis del ácido sulfúrico es la siguiente:

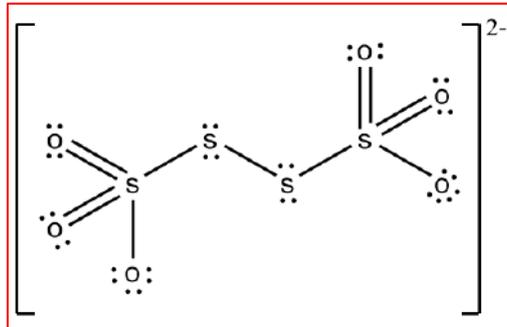


Como se puede observar, la estructura posee algunos enlaces dobles S=O (con los oxígenos terminales) y algunos enlaces simples S–O (con los oxígenos unidos a H). Estos enlaces poseerán distancias características diferentes, ya que se espera que los enlaces dobles sean más cortos (1,42 Å) que los simples (1,58 Å). **4 Puntos totales.**

(c) El ion tetrationato, $[S_4O_6]^{2-}$ presenta la siguiente conectividad:



- i. Describe la estructura electrónica del mismo mediante estructuras de Lewis. En caso de que corresponda, dibuja al menos 2 estructuras resonantes.



(+ resonantes, generadas cambiando los enlaces simples/dobles con los oxígenos terminales)

5 Puntos Parciales

- ii. Describe los enlaces en esta molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia.

La descripción de los enlaces químicos mediante TEV es la siguiente:

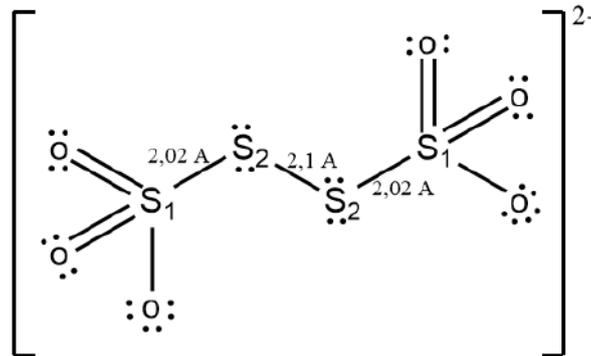
- Enlaces S-S : 3 $\sigma(\text{sp}^3\text{-sp}^3)$
- Enlaces S-O : 6 $\sigma(\text{sp}^3\text{-p})$ + 4 $\pi(\text{p-d})$

2 puntos cada tipo de enlace bien descrito (tipo de enlace y orbitales involucrados; 6 puntos parciales). 1 puntos la cantidad de enlaces de cada tipo (3 puntos parciales). 9 Puntos Totales.

- iii. ¿Por qué en esta molécula se presentan dos tipos de valores diferentes para los enlaces S-S? Indica en la estructura de la molécula qué distancia esperas para cada enlace.

Si bien todos los enlaces S-S son simples, las distancias características de los mismos presentan variaciones dependiendo de la identidad de los azufres involucrados.

Empleando argumentos moleculares, es esperable que los enlaces S-S que involucran azufres unidos a oxígeno (S_1) sean más cortos que los enlaces S-S que involucran los azufres centrales (S_2).



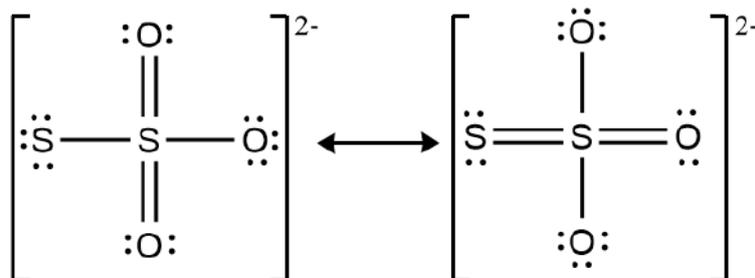
Esto se puede entenderse analizando que los S_1 son más pequeños (poseen menor radio) que los S_2 , ya que:

- 1- Los S_1 son más pobres en electrones debido a que los oxígenos les sustraen densidad electrónica, con lo cual sus electrones percibe una carga nuclear efectiva mayor, contrayéndose.
- 2- Los S_1 poseen un estado de oxidación formal de +5, contra los S_2 que poseen un estado de oxidación formal de 0. Es esperable que los átomos posean menor radio en un estado de oxidación más alto.

Cualquiera de estas formas de interpretarlo, llevan a esperar que los S_1 sean más pequeños, y por lo tanto las distancias de enlace S-S que los involucran sean las más cortas.

6 Puntos Parciales. 3 puntos la asignación correcta de distancias, y 3 puntos la argumentación.

(d) A continuación, se presentan dos (de las muchas) estructuras resonantes propuestas para el anión tiosulfato, $[S_2O_3]^{2-}$. ¿Esperas que ambas estructuras posean el mismo “peso relativo” en el híbrido de resonancia? Justifica claramente tu respuesta. Ayuda: analizar el valor de $d(S-S)$ para esta especie puede serte de utilidad.



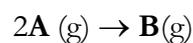
Mirando la distancia S-S experimental para el tiosulfato, se puede observar que la misma se parece más a la de los enlaces simples S-S que a la de los enlaces dobles S=S. De ese modo, no se espera

que ambas resonantes propuestas tengan el mismo peso, si no que la primera resonante (que coloca enlace simple S-S) contribuya en mayor medida a la descripción del enlace.

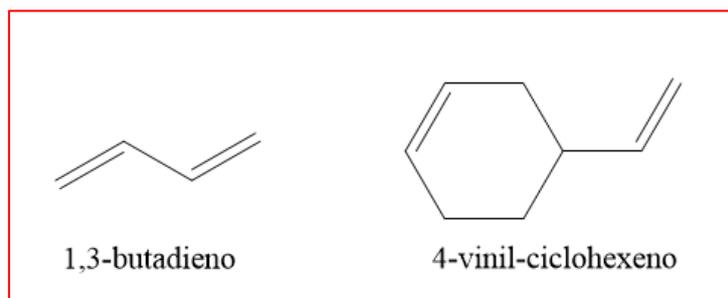
1 punto decidir que no tienen el mismo peso, 2 puntos definir que la que tiene enlaces simples tiene más peso, y 2 puntos la argumentación. 5 Puntos Parciales.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El 1,3-butadieno (**A**) dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinil-ciclohexeno (**B**):



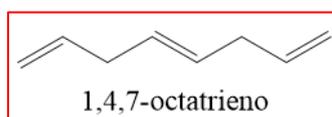
- (a) Dibuja la fórmula química del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno. Ten en cuenta que el grupo “vinil” corresponde a $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.



2.5 puntos cada estructura. 5 puntos totales.

- (b) Dibuja la fórmula química de algún isómero estructural del 4-vinil-ciclohexeno. Si no pudiste resolver el ítem anterior, dibuja algún isómero estructural del ciclopenteno.

Considerar cualquier isómero que cumpla como correcto. El compuesto que se presenta a continuación es sólo un ejemplo.



4 Puntos

- (c) Las entalpías estándar de combustión a 350°C del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente. Calcula, para el proceso de dimerización, los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ y $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}$ a 350°C.

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{A}} - \Delta H^\circ_{\text{B}} = (2 \times -2540 \text{ kJ/mol}) - (-4930 \text{ kJ/mol}) = -150 \text{ kJ/mol}$$

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

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

$$\Delta U = -150 \text{ kJ/mol} - (-1)(8.314 \text{ J/(K/mol)})(350 + 273,15\text{K})/(1000 \text{ J/kJ}) = -144,8 \text{ kJ/mol}$$

3 puntos parciales por el cálculo de ΔH , 2 puntos parciales por describir correctamente el vínculo entre ΔH y ΔU empleando gases ideales, y 1 punto por el cálculo de ΔU . 6 puntos totales.

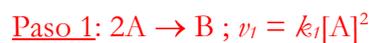
(d) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° a 350°C para este proceso?

La dimerización procede consumiendo 2 moles de sustancias gaseosas, y generando sólo un mol de gases, por lo que se espera que $\Delta S < 0$. **3 Puntos**

Para el proceso de dimerización, se propone un **mecanismo de un único paso** que involucra **una colisión reactiva** de dos moléculas de 1,3-butadieno para formar el producto.

(e) Determina la expresión de la Ley de Velocidad para la reacción de dimerización, siendo consistente con el mecanismo propuesto. Indica el orden de reacción en 1,3-butadieno y 4-vinil-ciclohexeno.

El mecanismo propuesto involucra una colisión reactiva que genera los productos (mecanismo concertado). De ese modo, el mecanismo sería de un único paso, y la velocidad de dicho paso es también la velocidad de la reacción:



Como el mecanismo es concertado y de un único paso, $v = v_t = k_t[A]^2$. La reacción es de orden 2 en A, y 0 en B.

3 puntos parciales por determinar que la velocidad del proceso es la velocidad del paso reactivo, y 3 puntos por describir correctamente el orden en A y B. 6 Puntos totales.

Se midió la constante de velocidad del proceso a diferentes temperaturas:

T / °C	$k_t / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
326	0,0150
388	0,6500

(f) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso de dimerización.

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A partir de los valores de las constantes de velocidad a ambas temperaturas, puede despejarse la Energía de Activación:

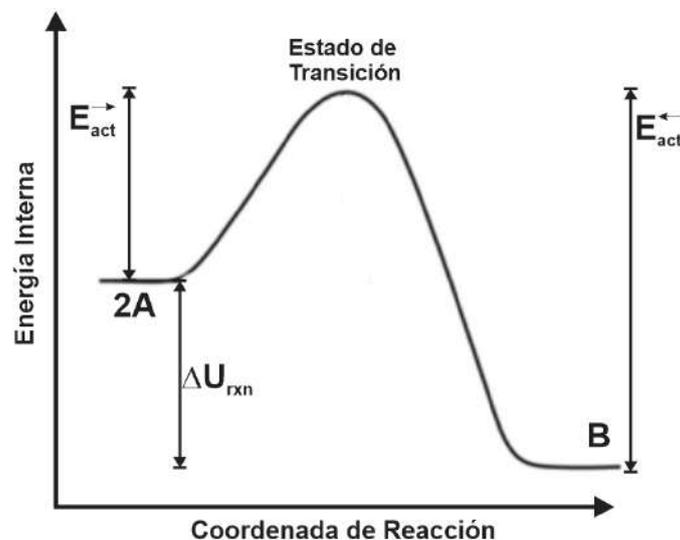
$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$E_a = -R \frac{\ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 200 \text{ kJ/mol}$$

5 Puntos parciales por usar correctamente la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas. 2 puntos parciales por hacer bien la cuenta. Si la energía de activación le da negativa (y no dicen nada), darle como máximo 1 punto al problema completo, ya que es un error conceptual grave. 5 Puntos totales.

- (g) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso inverso, es decir, la descomposición del 4-vinil-ciclohexeno en 1,3-butadieno. Si no pudiste los ítems anteriores, asume los siguientes valores: $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 100 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 105 \text{ kJ/mol}$, y $E^{\text{act}} = 150 \text{ kJ/mol}$.

Mediante un gráfico cualitativo de E vs coordenada de reacción, podemos determinar la Energía de Activación deseada:



Analizando el gráfico, se ve que $E^{\text{act}}(\text{directa}) + |\Delta U_{\text{rxn}}| = E^{\text{act}}(\text{inversa})$, por lo que $E^{\text{act}}(\text{inversa}) = 344,8 \text{ kJ/mol}$.

5 Puntos por encontrar el vínculo correcto entre $E^{\text{act}}(\text{directa})$, $E^{\text{act}}(\text{inversa})$ y ΔU . 1 Punto por el cálculo. 6 Puntos totales.

Algunos errores esperados:

- Si usa ΔH en vez de ΔU , restar 3 puntos.
- Si resta (en vez de sumar) el módulo de ΔU a la $E^{\text{act}}(\text{directa})$ para hallar la $E^{\text{act}}(\text{inversa})$, restar 3 puntos.
- En todos los casos, ver que resuelva esto siendo consistente con lo hallado en los ítems anteriores. Por ejemplo, si calcula mal alguna magnitud del ítem 2c, corregir el resto acorde a las mismas.

Ejercicio 3 (30 Puntos)

Justifica los siguientes hechos experimentales, argumentando de manera clara y concisa tus respuestas.

- (a) Los enlaces en la molécula de SiF_4 son fundamentalmente covalentes, mientras que el fluoruro análogo de sodio, NaF , es una especie iónica.

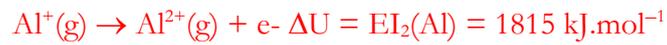
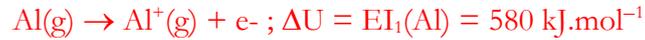
El Si^{4+} es una especie muy polarizante, por lo que se espera que los enlaces Si-F sean fuertemente covalentes. Por otra parte, el Na^+ posee poca carga y elevado radio, lo cual genera que sea poco polarizante y el NaF fundamentalmente iónico. **6 Puntos**

- (b) Si bien entre moléculas de etanol se forman puentes de Hidrógeno y entre moléculas de decano no, el punto de ebullición del decano es mayor al del etanol. Datos: $T_{\text{eb}}(\text{decano}) = 174 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{eb}}(\text{etanol}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$.

Eso se debe a que si bien en el etanol las contribuciones a las interacciones intermoleculares son de tipo dispersivas (débiles) + dipolo-dipolo (inducidos y permanentes) + Puente de Hidrógeno, en el decano, que es una molécula con mucho mayor número de electrones y lineal, las contribuciones de las interacciones dispersivas (Van der Waals) que escalan con la polarizabilidad de la molécula (proporcional a la cantidad de electrones del sistema) producen una mayor interacción atractiva total y por lo tanto un mayor punto de ebullición. **6 Puntos**

- (c) La segunda energía de ionización del Al es mayor a la primera. **Datos:** $EI_1(\text{Al}) = 580 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI_2(\text{Al}) = 1815 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Los procesos en cuestión son los siguientes:



Luego de sustraer el primer electrón al Aluminio, los electrones remanentes en la especie resultante (Al^+) perciben una carga nuclear efectiva más fuerte, con lo cual la sustracción del segundo electrón está dificultada. **6 Puntos**

- (d) Un químico introduce 200 grs de ácido acético en un recipiente cerrado con aire, y al cabo de un tiempo se evaporan 2,5 g de este. Si se realiza un experimento análogo, pero introduciendo sólo 100 g de ácido acético en el mismo recipiente cerrado con aire, se evapora la misma cantidad que en el experimento anterior.

Esto se debe a que la presión de vapor de líquidos puros sólo depende de la temperatura, por lo que en todos los experimentos se evaporará la misma cantidad, que corresponde a la requerida para establecer el valor de p^* en el contenedor. **6 Puntos**

- (e) La presión osmótica de una solución acuosa 1,00 mol/L de NaCl es diferente a la de una solución acuosa 1,00 mol/L de Na_2SO_4 .

Si bien las concentraciones de las soluciones son iguales, las diferentes sales generan distinta cantidad de partículas en solución. De ese modo, $\pi = iRT$, con $i(\text{NaCl})=2$ e $i(\text{Na}_2\text{SO}_4)=3$. Por lo tanto, $\pi_{\text{NaCl}} = 2/3 \pi_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$. **6 Puntos**

ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$
$P_i = x_i P_T$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$G = H - TS$	$q = m \times C_p \Delta T$	$H = U + PV$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
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.

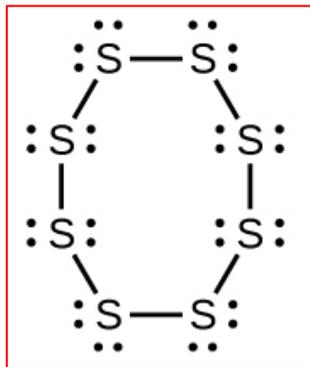
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

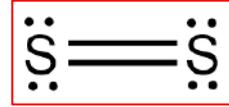
Empleando la técnica “Difracción de Rayos X” (DRX), se determinaron los valores experimentales para diferentes distancias de enlace en diferentes compuestos azufrados. La tabla que se presenta a continuación condensa la información obtenida:

Especie	d(S-S) / Å	d(S-O) / Å
Na ₂ S ₂ O ₃	2,01	1,47
S ₂	1,89	-
S ₈	2,04	-
Na ₂ SO ₄	-	1,49
BaS ₄ O ₆	2,02 / 2,1	1,46
H ₂ SO ₄	-	1,42 / 1,58

- (a) Construye estructuras de Lewis para las moléculas de S₂ y S₈ y explica por qué la distancia de enlace S–S es menor para S₂ respecto a la hallada en S₈. Ten en cuenta que la molécula S₈ es cíclica (los ocho azufres forman un ciclo de ocho miembros).



S_8

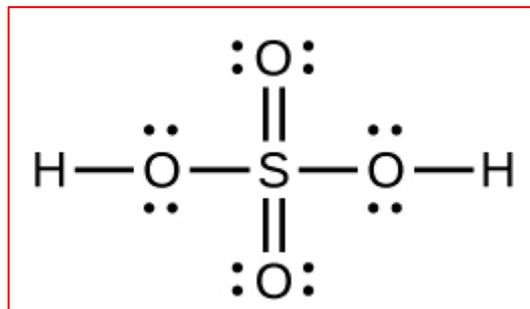


S_2

Los enlaces en la molécula de S_2 son dobles a diferencia de la molécula de S_8 en donde son simples. Eso explica que las longitudes de enlace sean diferentes: los enlaces dobles poseen distancias de enlaces más cortas que los simples. **3 Puntos parciales cada estructura. 6 Puntos totales**

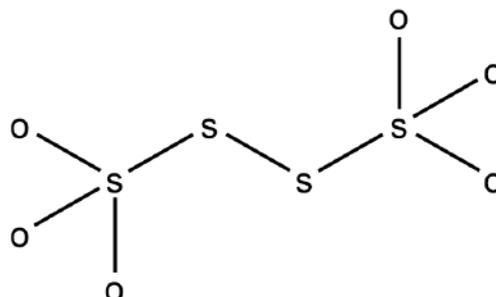
(b) ¿Por qué para el ácido sulfúrico se informan dos distancias de enlace distintas S–O?

La estructura de Lewis del ácido sulfúrico es la siguiente:

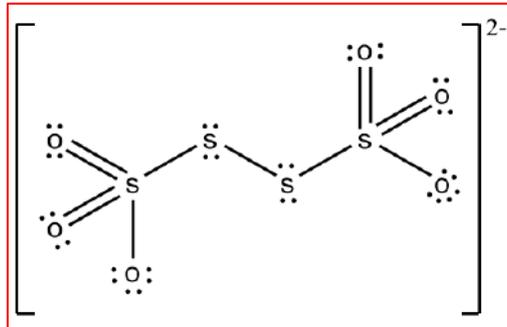


Como se puede observar, la estructura posee algunos enlaces dobles S=O (con los oxígenos terminales) y algunos enlaces simples S–O (con los oxígenos unidos a H). Estos enlaces poseerán distancias características diferentes, ya que se espera que los enlaces dobles sean más cortos (1,42 Å) que los simples (1,58 Å). **4 Puntos totales.**

(c) El ion tetrationato, $[S_4O_6]^{2-}$ presenta la siguiente conectividad:



- i. Describe la estructura electrónica del mismo mediante estructuras de Lewis. En caso de que corresponda, dibuja al menos 2 estructuras resonantes.



(+ resonantes, generadas cambiando los enlaces simples/dobles con los oxígenos terminales)

5 Puntos Parciales

- ii. Describe los enlaces en esta molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia.

La descripción de los enlaces químicos mediante TEV es la siguiente:

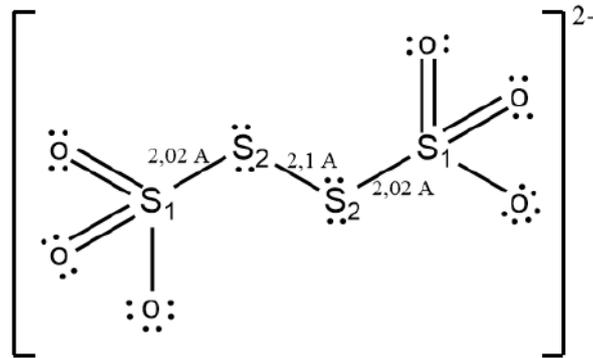
- Enlaces S-S : 3 $\sigma(\text{sp}^3\text{-sp}^3)$
- Enlaces S-O : 6 $\sigma(\text{sp}^3\text{-p})$ + 4 $\pi(\text{p-d})$

2 puntos cada tipo de enlace bien descrito (tipo de enlace y orbitales involucrados; 6 puntos parciales). 1 puntos la cantidad de enlaces de cada tipo (3 puntos parciales). 9 Puntos Totales.

- iii. ¿Por qué en esta molécula se presentan dos tipos de valores diferentes para los enlaces S-S? Indica en la estructura de la molécula qué distancia esperas para cada enlace.

Si bien todos los enlaces S-S son simples, las distancias características de los mismos presentan variaciones dependiendo de la identidad de los azufres involucrados.

Empleando argumentos moleculares, es esperable que los enlaces S-S que involucran azufres unidos a oxígeno (S_1) sean más cortos que los enlaces S-S que involucran los azufres centrales (S_2).



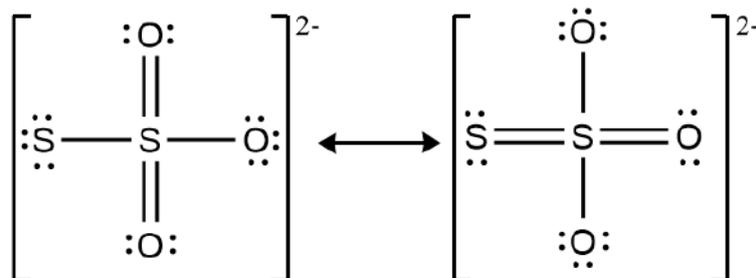
Esto se puede entenderse analizando que los S_1 son más pequeños (poseen menor radio) que los S_2 , ya que:

- 1- Los S_1 son más pobres en electrones debido a que los oxígenos les sustraen densidad electrónica, con lo cual sus electrones percibe una carga nuclear efectiva mayor, contrayéndose.
- 2- Los S_1 poseen un estado de oxidación formal de +5, contra los S_2 que poseen un estado de oxidación formal de 0. Es esperable que los átomos posean menor radio en un estado de oxidación más alto.

Cualquiera de estas formas de interpretarlo, llevan a esperar que los S_1 sean más pequeños, y por lo tanto las distancias de enlace S-S que los involucran sean las más cortas.

6 Puntos Parciales. 3 puntos la asignación correcta de distancias, y 3 puntos la argumentación.

(d) A continuación, se presentan dos (de las muchas) estructuras resonantes propuestas para el anión tiosulfato, $[S_2O_3]^{2-}$. ¿Esperas que ambas estructuras posean el mismo “peso relativo” en el híbrido de resonancia? Justifica claramente tu respuesta. Ayuda: analizar el valor de $d(S-S)$ para esta especie puede serte de utilidad.



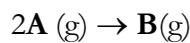
Mirando la distancia S-S experimental para el tiosulfato, se puede observar que la misma se parece más a la de los enlaces simples S-S que a la de los enlaces dobles S=S. De ese modo, no se espera

que ambas resonantes propuestas tengan el mismo peso, si no que la primera resonante (que coloca enlace simple S-S) contribuya en mayor medida a la descripción del enlace.

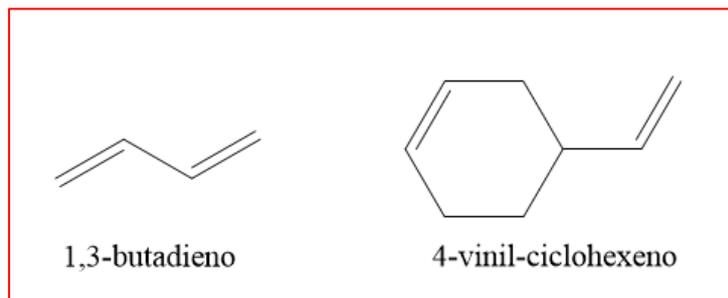
1 punto decidir que no tienen el mismo peso, 2 puntos definir que la que tiene enlaces simples tiene más peso, y 2 puntos la argumentación. 5 Puntos Parciales.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El 1,3-butadieno (**A**) dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinil-ciclohexeno (**B**):



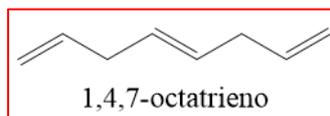
- (a) Dibuja la fórmula química del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno. Ten en cuenta que el grupo “vinil” corresponde a $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.



2.5 puntos cada estructura. 5 puntos totales.

- (b) Dibuja la fórmula química de algún isómero estructural del 4-vinil-ciclohexeno. Si no pudiste resolver el ítem anterior, dibuja algún isómero estructural del ciclopenteno.

Considerar cualquier isómero que cumpla como correcto. El compuesto que se presenta a continuación es sólo un ejemplo.



4 Puntos

- (c) Las entalpías estándar de combustión a 350°C del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente. Calcula, para el proceso de dimerización, los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ y $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}$ a 350°C.

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{A}} - \Delta H^\circ_{\text{B}} = (2 \times -2540 \text{ kJ/mol}) - (-4930 \text{ kJ/mol}) = -150 \text{ kJ/mol}$$

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

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

$$\Delta U = -150 \text{ kJ/mol} - (-1)(8.314 \text{ J/(K/mol)})(350 + 273,15\text{K})/(1000 \text{ J/kJ}) = -144,8 \text{ kJ/mol}$$

3 puntos parciales por el cálculo de ΔH , 2 puntos parciales por describir correctamente el vínculo entre ΔH y ΔU empleando gases ideales, y 1 punto por el cálculo de ΔU . 6 puntos totales.

(d) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° a 350°C para este proceso?

La dimerización procede consumiendo 2 moles de sustancias gaseosas, y generando sólo un mol de gases, por lo que se espera que $\Delta S < 0$. **3 Puntos**

Para el proceso de dimerización, se propone un **mecanismo de un único paso** que involucra **una colisión reactiva** de dos moléculas de 1,3-butadieno para formar el producto.

(e) Determina la expresión de la Ley de Velocidad para la reacción de dimerización, siendo consistente con el mecanismo propuesto. Indica el orden de reacción en 1,3-butadieno y 4-vinil-ciclohexeno.

El mecanismo propuesto involucra una colisión reactiva que genera los productos (mecanismo concertado). De ese modo, el mecanismo sería de un único paso, y la velocidad de dicho paso es también la velocidad de la reacción:



Como el mecanismo es concertado y de un único paso, $v = v_t = k_t[A]^2$. La reacción es de orden 2 en A, y 0 en B.

3 puntos parciales por determinar que la velocidad del proceso es la velocidad del paso reactivo, y 3 puntos por describir correctamente el orden en A y B. 6 Puntos totales.

Se midió la constante de velocidad del proceso a diferentes temperaturas:

T / °C	$k_t / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
326	0,0150
388	0,6500

(f) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso de dimerización.

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A partir de los valores de las constantes de velocidad a ambas temperaturas, puede despejarse la Energía de Activación:

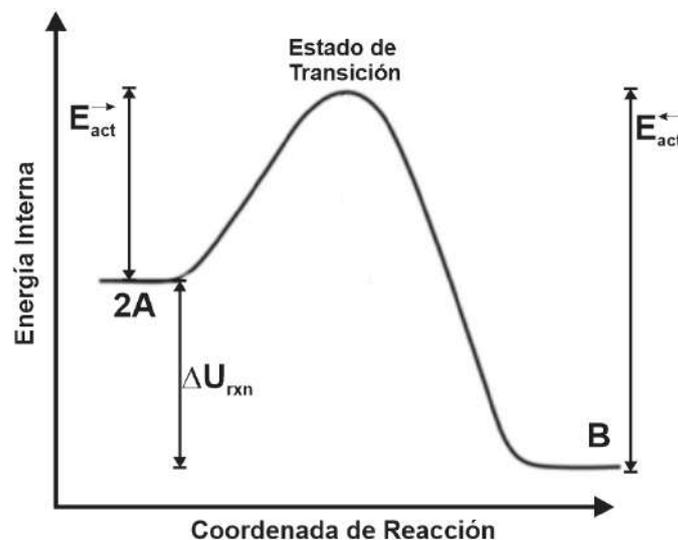
$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$E_a = -R \frac{\ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 200 \text{ kJ/mol}$$

5 Puntos parciales por usar correctamente la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas. 2 puntos parciales por hacer bien la cuenta. Si la energía de activación le da negativa (y no dicen nada), darle como máximo 1 punto al problema completo, ya que es un error conceptual grave. 5 Puntos totales.

- (g) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso inverso, es decir, la descomposición del 4-vinil-ciclohexeno en 1,3-butadieno. Si no pudiste los ítems anteriores, asume los siguientes valores: $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 100 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 105 \text{ kJ/mol}$, y $E^{\text{act}} = 150 \text{ kJ/mol}$.

Mediante un gráfico cualitativo de E vs coordenada de reacción, podemos determinar la Energía de Activación deseada:



Analizando el gráfico, se ve que $E^{\text{act}}(\text{directa}) + |\Delta U_{\text{rxn}}| = E^{\text{act}}(\text{inversa})$, por lo que $E^{\text{act}}(\text{inversa}) = 344,8 \text{ kJ/mol}$.

5 Puntos por encontrar el vínculo correcto entre E^{act} (directa), E^{act} (inversa) y ΔU . 1 Punto por el cálculo. 6 Puntos totales.

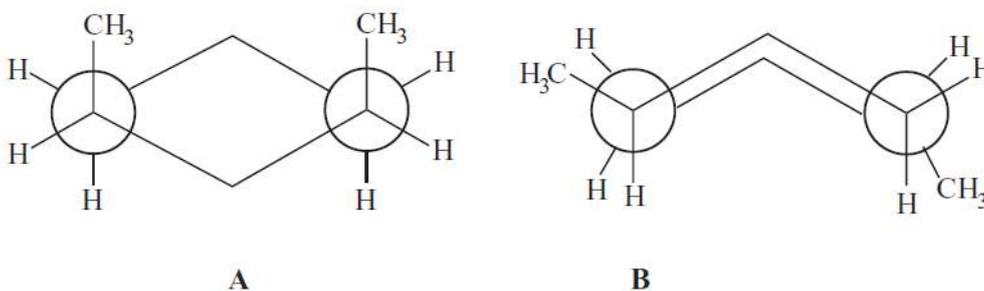
Algunos errores esperados:

- Si usa ΔH en vez de ΔU , restar 3 puntos.
- Si resta (en vez de sumar) el módulo de ΔU a la $E^{\text{act}}(\text{directa})$ para hallar la $E^{\text{act}}(\text{inversa})$, restar 3 puntos.
- En todos los casos, ver que resuelva esto siendo consistente con lo hallado en los ítems anteriores. Por ejemplo, si calcula mal alguna magnitud del ítem 2c, corregir el resto acorde a las mismas.

Ejercicio 3 (30 Puntos)

1- La mayoría de los compuestos con actividad farmacológica son moléculas flexibles con la capacidad de adoptar diferentes conformaciones mediante la rotación sobre enlaces simples. El análisis conformacional es un paso importante en el modelado molecular, ya que permite reducir el tiempo empleado en la selección de compuestos potencialmente activos. **Total: 10 pts**

Observa las siguientes estructuras y responde a las siguientes preguntas: **0.8 pts cada ítem (0.4 pts si ponen bote en lugar de bote torcido). Total: 4 pts**



(a) Indica en qué conformación se encuentran las moléculas **A** y **B** (silla, semisilla, etc.):

La molécula A se encuentra en la conformación

silla

La molécula B se encuentra en la conformación

Bote torcido

(b) Marca con una cruz la estructura que presenta importantes interacciones 1,3-diaxiales?

A B

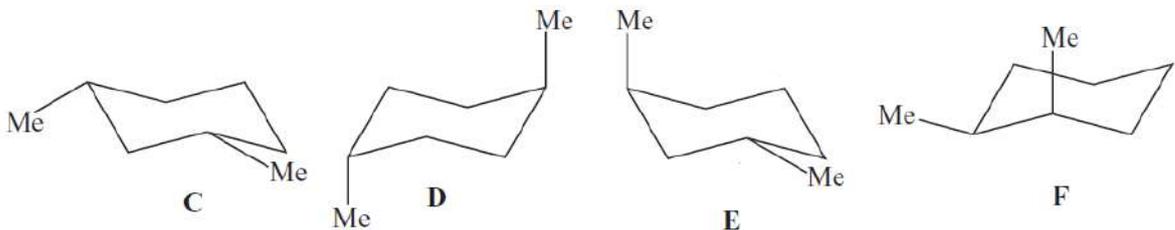
(c) ¿A cuál de las dos estructuras la denominarías cis?

A B

(d) ¿Representan A y B distintas conformaciones de un mismo compuesto?

SI NO

Observa las siguientes estructuras y responde: **Total: 3 pts.**



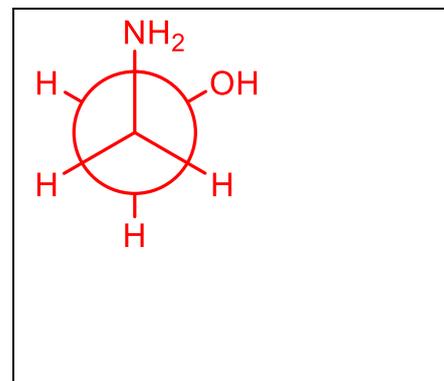
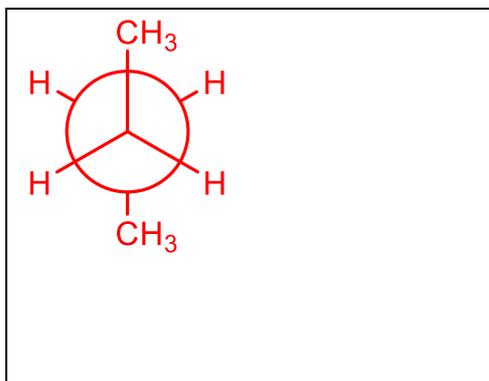
(e) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **A** de la pregunta (a)? **1.5 pts**

C D E F ninguna

(f) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **B** de la pregunta (a)? **1.5 pts**

C D E F ninguna

(g) La conformación más estable del 2-aminoetanol es distinta de la del n-butano. Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones más estables de ambas moléculas. **1.5 pts cada una. Total: 3 pts**

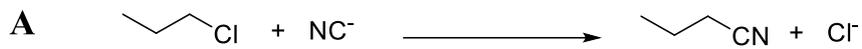


n-butano

2-aminoetanol

2- Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones **A** y **B**. Total: **8 pts.**



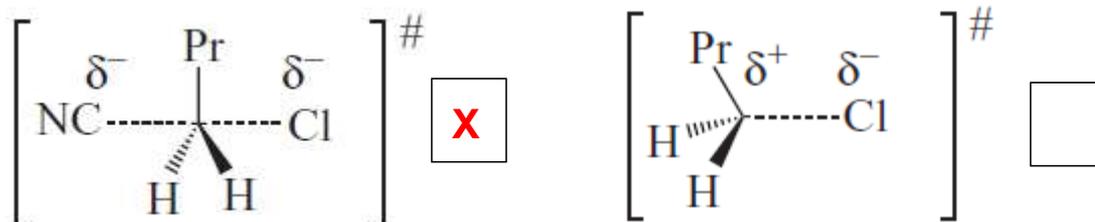
(a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción **A**: **1 pts.**



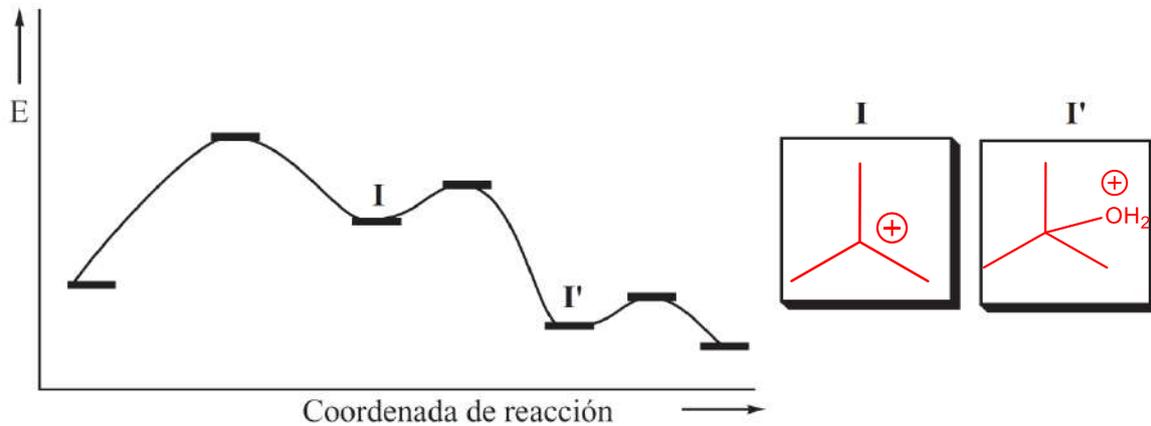
(b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso **B**: **1 pts.**



(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso **A**? **2 pts**



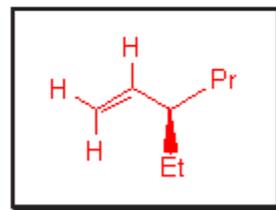
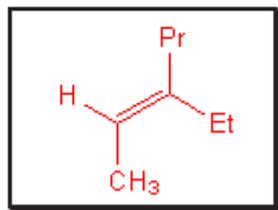
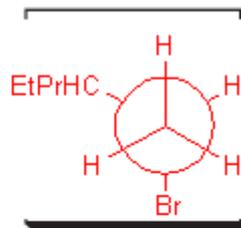
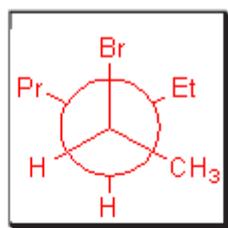
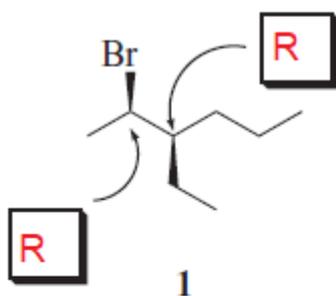
(d) Completa el diagrama energético de la reacción **B** indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios **I** y **P**. **2 pts. cada uno**



3- El compuesto **1** reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos **A** y **B**.

Total: 12 pts

- (a) Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3. **1.5 pts cada uno**
- (b) Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C₂-C₃ en la conformación más favorable para la reacción. **2 pts cada uno**
- (c) Dibuja las estructuras de los productos **A** y **B**. **2 pts cada uno (A, 1 pt si la estereoquímica es la incorrecta; B, 1 pt si no pone estereoquímica en el C₃)**
- (d) Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción. **1 pt**



A

B



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$
$P_i = x_i P_T$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$G = H - TS$	$q = m \times C_p \Delta T$	$H = U + PV$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son

$$x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 3
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.

Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continuá con el siguiente**.

Ejercicio 1 (20 Puntos)

A. Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

A- Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones **A** y **B**. Total: **8 pts.**



(a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción **A**: **1 pt.**

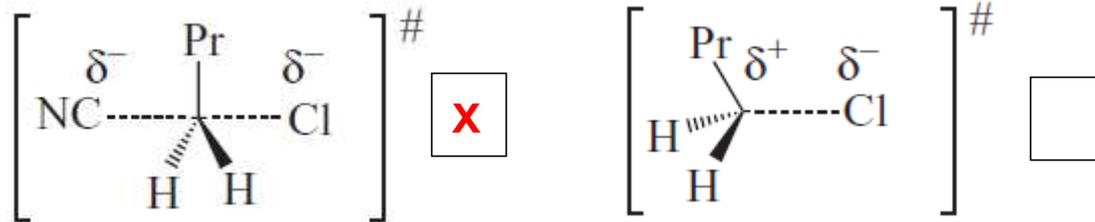
S_N1 S_N2 $E1$ $E2$

(b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso **B**: **1 pts.**

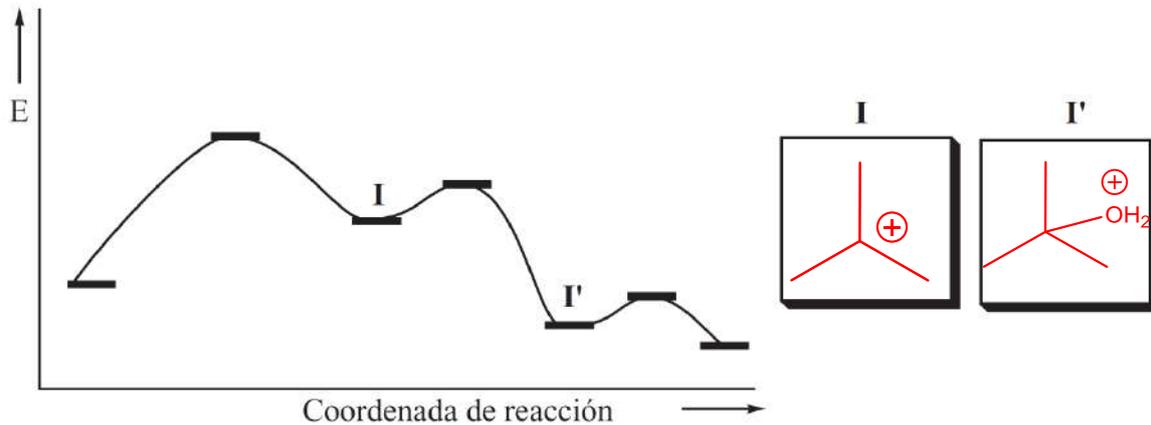
$V = k [C_4H_9Cl] [H_2O]$ $V = k [C_4H_9Cl]$

$V = k [HO]$ $V = k [C_4H_9Cl]^2$

(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso A? **2 pts**



(d) Completa el diagrama energético de la reacción B indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios I y I'. **2 pts. cada uno**



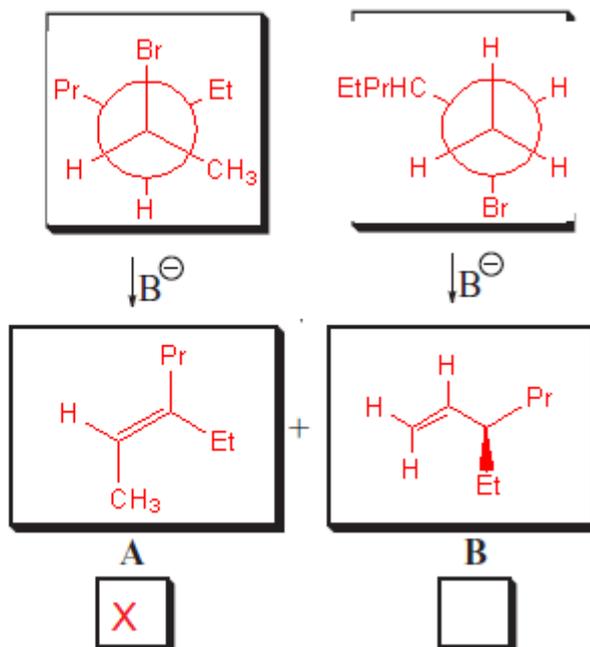
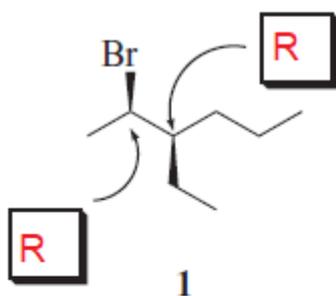
B- El compuesto 1 reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos A y B. Total: **12 pts**

(a) Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3. **1.5 pts cada uno**

(b) Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C₂-C₃ en la conformación más favorable para la reacción. **2 pts cada uno**

(c) Dibuja las estructuras de los productos A y B. **2 pts cada uno (A, 1 pt si la estereoquímica es la incorrecta; B, 1 pt si no pone estereoquímica en el C₃)**

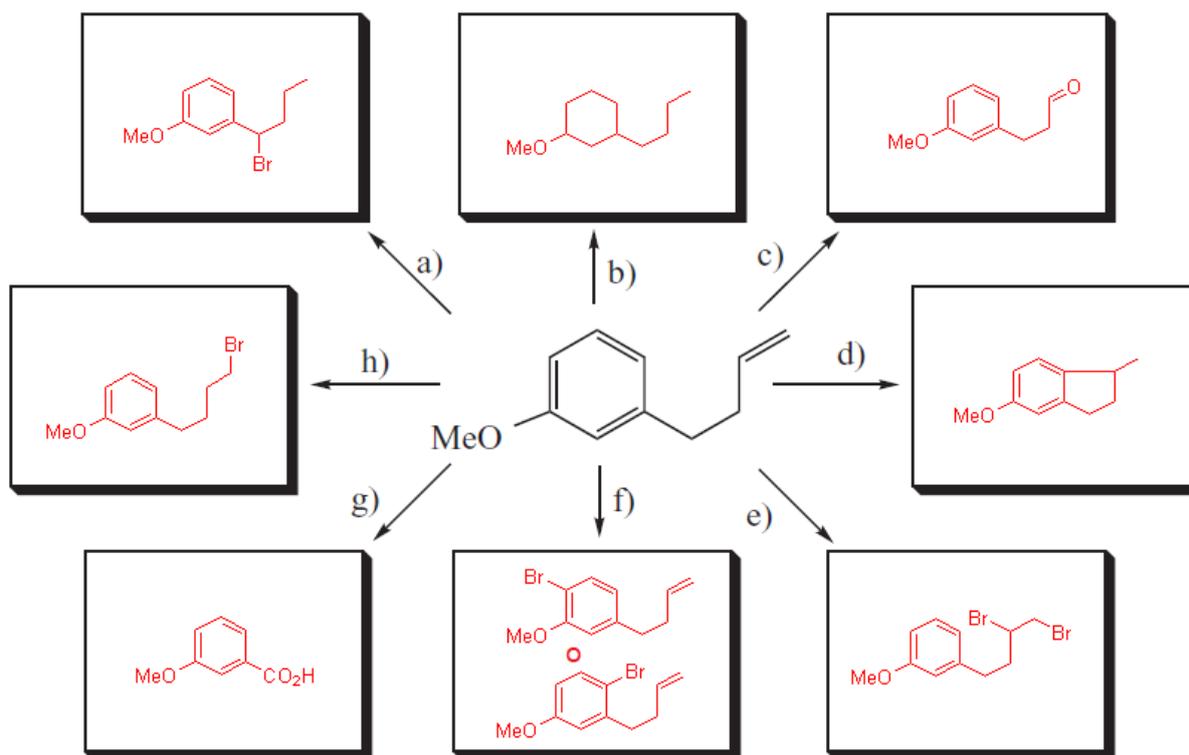
(d) Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción. **1 pt**



Ejercicio 2 (45 Puntos)

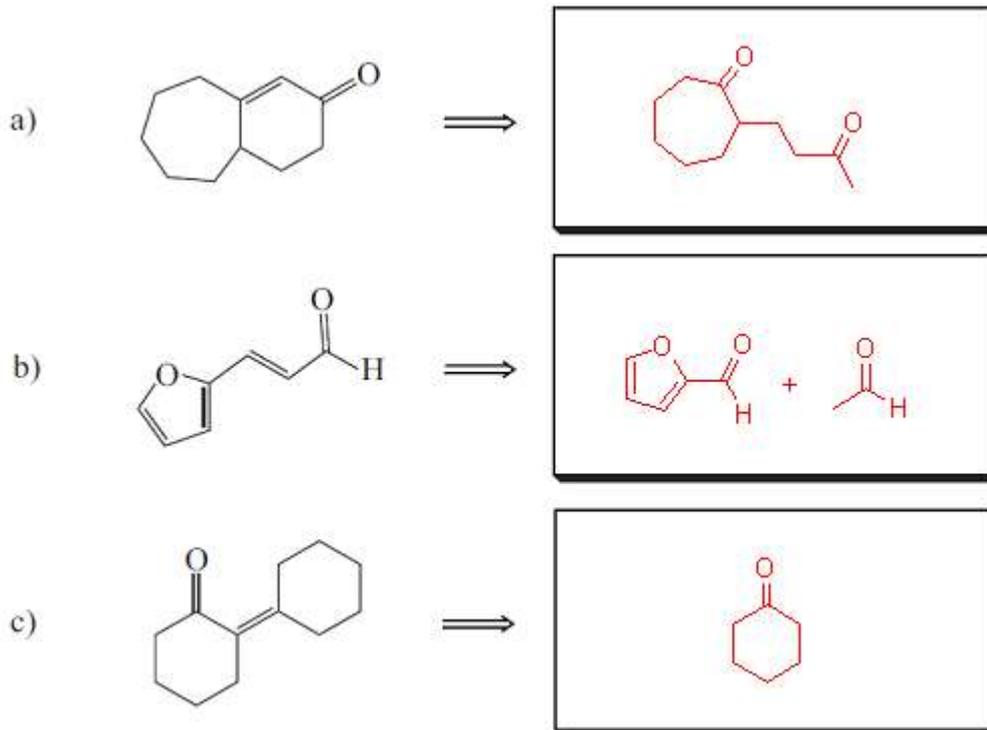
A. De emplearse solo como disolventes para la explotación del caucho, hace más de dos siglos, los compuestos aromáticos se han convertido hoy en día en uno de los elementos básicos en prácticamente todas las industrias relacionadas con la química, desde el sector farmacéutico y cosmetológico, hasta la generación de agroquímicos o polímeros de nueva generación. El conocimiento de las reacciones que involucran a este grupo funcional, tanto en el anillo como en las cadenas laterales, es de fundamental importancia para poder seguir desarrollando compuestos líderes en los distintos campos.

Completa el siguiente esquema utilizando los reactivos que figuran a continuación. No es necesario indicar la estereoquímica de los productos. **4 pts cada uno. Total: 32 puntos**



Reactivos: a) 1. H_2/PtO_2 / 1 atm., 2. NBS; b) H_2/Ni / 25 atm., 250 °C; c) 1. O_3 , 2. $\text{S}(\text{CH}_3)_2$; d) H^+ catalítico; e) Br_2/CCl_4 ; f) Br_2 , FeBr_3 (1 equivalente); g) 1. $\text{KMnO}_4/\text{HO}^-$, calor; 2. H_3O^+ ; h) HBr , $h\nu$

B. Dibuja los precursores por condensación aldólica de los siguientes compuestos carbonílicos α,β -insaturados. **5 pts para a), 4 pts para b) y 4 pts para c). Total: 13 puntos.**



Ejercicio 3 (35 Puntos)

Parte A

Se cuenta en el laboratorio con tres soluciones (**A**, **B** y **C**) de distintas sustancias. La solución **A** contiene cloruro de amonio (NH_4Cl) en una concentración de 0,750 M. La solución **B** contiene ácido perclórico (HClO_4) y su pH es 3,50. Por último, la solución **C** contiene 2,000 g de ácido cloroacético (al que podrás llamar HClAc) en 250,0 mL de solución.

Datos: $\text{pK}_b \text{NH}_3 = 4,75$; $\text{pK}_a \text{HClAc} = 2,87$; $\text{pK}_w = 14$; $M_{\text{HClAc}} = 94,5 \text{ g/mol}$

- a) Escribe la/s reacción/es que pone/n de manifiesto el comportamiento del ácido cloroacético como ácido, y la expresión de su constante de acidez. **(1 punto)**

Reacción: $\text{HClAc}(aq) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{ClAc}^-(aq) + \text{H}_3\text{O}^+(aq)$ (0,5 puntos parciales)

O bien: $\text{HClAc}(aq) \rightleftharpoons \text{ClAc}^-(aq) + \text{H}^+(aq)$

Expresión de la constante de acidez: $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]}$ (0,5 puntos parciales)

O bien: $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]}$

- b) Ordena a las soluciones **A**, **B** y **C** según concentración molar de protones creciente. Debes presentar los cálculos que consideres necesarios para justificar tu respuesta y que la misma sea considerada como válida. **(6 puntos)**

Para responder este ítem, primero es necesario calcular la concentración molar de protones en cada una de las soluciones.

Solución **A**: $[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0,750 \text{ M}$

Dado que su K_a de $\text{NH}_4^+ = 5,62 \times 10^{-10}$ y, entonces, $K_a \times 1000 < [\text{NH}_4\text{Cl}]$ el NH_4^+ se disociará en menos del 1% y directamente la concentración molar de H^+ en esta solución se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \times [\text{NH}_4\text{Cl}]} = \sqrt{5,62 \times 10^{-10} \times 0,750} = 2,05 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (2,5 \text{ puntos parciales})$$

(obviamente que se acepta como válida la resolución de la expresión cuadrática, que surge de no despreciar la disociación del NH_4^+)

Solución **B**: HClO_4 de $\text{pH} = 3,50$

Acá, la concentración molar de H^+ sale directamente de:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,50} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Solución **C**: 2,000 g de HClAc en 250,0 mL de solución

Primero calculamos la concentración molar de la solución:

$$[\text{HClAc}] = \frac{m}{M \times V} = \frac{2,000 \text{ g} \times \text{mol}}{94,5 \text{ g} \times 0,250 \text{ L}} = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Acá, como K_a de $\text{HClAc} = 1,35 \times 10^{-3}$ entonces no se puede despreciar la disociación del HClAc . Para conocer la concentración molar de H^+ es necesario recurrir a los balances de masa y de carga, y resolver la expresión cuadrática en H^+ .

BM: $[\text{HClAc}]_{\text{total}} = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M} = [\text{HClAc}] + [\text{ClAc}^-]$

BQ: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{ClAc}^-]$, y como se espera un pH bastante menor que 7, entonces $[\text{OH}^-]$ es despreciable y el BQ nos queda: $[\text{H}^+] = [\text{ClAc}^-]$.

Reemplazando esto último en BM: $[\text{HClAc}] = 8,47 \times 10^{-2} \text{ M} - [\text{H}^+]$

Luego, planteamos la expresión de la constante de acidez y reemplazamos por las expresiones que encontramos arriba, para que la única incógnita sea $[\text{H}^+]$:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = 1,35 \times 10^{-3} = \frac{[\text{H}^+]^2}{8,47 \times 10^{-2} - [\text{H}^+]}$$

Al resolver la expresión cuadrática obtenemos que $[\text{H}^+] = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ (2,5 puntos parciales)

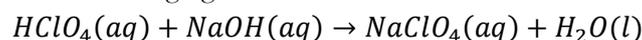
De esta manera, según concentración molar de protones creciente:

Solución A < Solución B < Solución C (0,5 puntos parciales)

- c) Si a 50,0 mL de la solución **B** se le agregan 25,0 mL de solución de NaOH $7,50 \times 10^{-4} \text{ M}$, determina el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **(3 puntos)**

La solución **B** corresponde a HClO_4 de $\text{pH} = 3,50$. Como se trata de un ácido fuerte, entonces:

$[\text{HClO}_4] = 10^{-\text{pH}} = 3,16 \times 10^{-4} \text{ M}$. Al agregar solución de NaOH ocurre una reacción de neutralización:



Para conocer el pH de la solución resultante, primero debemos conocer las concentraciones molares de HClO_4 y de NaOH corregidas por la dilución efectuada:

$$[\text{HClO}_4]_{\text{dil}} = \frac{[\text{HClO}_4]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HClO}_4}}{V_{\text{total}}} = \frac{3,16 \times 10^{-4} \text{ M} \times 50,0 \text{ mL}}{75,0 \text{ mL}} = 2,11 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{7,50 \times 10^{-4} \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{75,0 \text{ mL}} = 2,50 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como $[\text{HClO}_4]_{\text{dil}} < [\text{NaOH}]_{\text{dil}}$ y como la reacción de neutralización es completa, entonces el pH será básico y estará dado por el exceso de NaOH agregado:

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaOH}]_{\text{dil}} - [\text{HClO}_4]_{\text{dil}} = 3,90 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Luego: } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = 2,56 \times 10^{-10} \text{ M} \quad \text{y, entonces: } \text{pH} = 9,59 \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

d) Indica si las siguientes afirmaciones son correctas (C) o incorrectas (I) en los recuadros correspondientes: **(2,5 puntos: 0,5 por cada respuesta asignada correctamente)**

1. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A**, **B** y **C** la concentración molar de ClAc^- en el equilibrio será despreciable frente a la de HClAc .

I

2. Si se mezclan volúmenes iguales de las soluciones **A** y **B**, el grado de disociación del HClO_4 no se ve modificado.

C

3. Si se agrega cloroacetato de sodio a la solución **C** hasta que $[\text{HClAc}] = [\text{ClAc}^-]$, el pH de la solución resultante será aproximadamente 2,87.

C

4. Es posible preparar una solución reguladora de $\text{pH} \sim 9$ agregando NaOH(s) a la solución **A**.

C

5. Si a 100,0 mL de la solución **B** se le agrega NaOH (s) hasta que $n_{\text{HClO}_4} = n_{\text{NaOH}}$ se obtiene una solución reguladora de $\text{pH} = 7,00$.

I

e) Si a 25,0 mL de la solución **A** se le agrega igual volumen de una solución de NaOH 0,100 M, ¿cuál es el pH de la solución resultante? Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. **(5 puntos)**

La solución **A** corresponde a NH_4Cl 0,750 M.

Al agregar solución de NaOH ocurre una reacción de neutralización:



Para conocer el pH de la solución resultante, primero debemos conocer las concentraciones molares de NH_4Cl y de NaOH corregidas por la dilución efectuada:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,750 \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 0,375 \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NaOH}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,100 \text{ M} \times 25,0 \text{ mL}}{50,0 \text{ mL}} = 0,050 \text{ M} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como la reacción de neutralización es completa, y como la concentración molar de NaOH agregada es menor a la de NH_4Cl , se puede plantear lo siguiente:

$$[\text{NH}_3] = [\text{NaOH}]_{\text{dil}} = 0,050 \text{ M} \quad (1 \text{ punto parcial})$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} - [\text{NaOH}]_{\text{dil}} = 0,325 \text{ M} \quad (1 \text{ punto parcial})$$

Dado que $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 0,154$ la solución resultante es una solución reguladora basada en NH_3 y NH_4^+ y el pH será cercano al pK_a del NH_4^+ (9,25). Como además, en estas condiciones, tanto la concentración de H^+ como la de OH^- serán despreciables frente a las de Na^+ , NH_3 , NH_4^+ y Cl^- , entonces las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ en el equilibrio serán las calculadas anteriormente (son despreciables los procesos de hidrólisis). En otras palabras, es válida la ecuación de Henderson en estas condiciones.

De esta manera, del planteo de la ecuación de Henderson, es posible obtener el pH de la solución:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 9,25 + \log\left(\frac{0,050 \text{ M}}{0,325 \text{ M}}\right) = 8,44 \quad (2 \text{ puntos parciales})$$

Si ahora a 100,0 mL de una solución de NH_4Cl 0,0250 M le agregas un dado volumen, V , de solución de ácido cloroacético de idéntica concentración, se verifica que el pH de la solución mezcla es 2,70.

- f) Calcula las siguientes relaciones de concentraciones: $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ y $[\text{ClAc}^-]/[\text{HClAc}]$.
(1 punto)

El pH de la solución mezcla es 2,70. Entonces, se sabe que $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$

Luego, al plantear la expresión de la constante de acidez para cada ácido presente, es posible obtener las relaciones de concentraciones que se piden:

$$K_{a \text{ HClAc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = 1,35 \times 10^{-3} \Rightarrow \frac{[\text{ClAc}^-]}{[\text{HClAc}]} = \frac{1,35 \times 10^{-3}}{2,00 \times 10^{-3}} = 0,675 \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$K_{a \text{ NH}_4^+} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,62 \times 10^{-10} \Rightarrow \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{5,62 \times 10^{-10}}{2,00 \times 10^{-3}} = 2,81 \times 10^{-7} \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

- g) Determina V . Puedes suponer que los volúmenes son aditivos. (5 puntos)

La resolución del ítem anterior sirve para darnos cuenta de que en la solución mezcla es posible despreciar la hidrólisis del NH_4^+ . De todas maneras, era evidente esta conclusión: la solución mezcla tiene $\text{pH} = 2,70$ y la pK_a del NH_4^+ es 9,25. Es decir, a $\text{pH} = 2,70$ la concentración de NH_3 es despreciable frente a la de NH_4^+ . En el caso del HClAc, tanto la concentración de HClAc en el equilibrio como la de ClAc^- serán apreciables. Planteemos los BM del sistema:

$$[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0250 \text{ M} \times 100,0 \text{ mL}}{100,0 \text{ mL} + V} = [\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

$$[\text{HClAc}]_{\text{dil}} = \frac{[\text{HClAc}]_{\text{inicial}} \times V_{\text{HClAc}}}{V_{\text{total}}} = \frac{0,0250 \text{ M} \times V}{100,0 \text{ mL} + V} = [\text{HClAc}] + [\text{ClAc}^-] \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

Como el NH_4^+ no hidroliza, entonces solo debemos tener en cuenta el equilibrio ácido-base del HClAc para resolver este ítem. Esto nos dice que la concentración de H^+ de la solución mezcla estará dada únicamente por la disociación del HClAc, por lo tanto, en el equilibrio: $[\text{ClAc}^-] = [\text{H}^+] = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$. (1 punto parcial)

Para conocer la concentración molar de HClAc en el equilibrio recurrimos a la expresión de la constante de acidez de este ácido:

$$K_{a\text{ HClAc}} = \frac{[H^+][ClAc^-]}{[HClAc]} = 1,35 \times 10^{-3} = \frac{(2,00 \times 10^{-3})^2}{[HClAc]} \Rightarrow [HClAc] = 2,96 \times 10^{-3} M \text{ (1 punto parcial)}$$

Entonces:

$$\frac{0,0250 M \times V}{100,0 mL + V} = [HClAc] + [ClAc^-] = 2,00 \times 10^{-3} M + 2,96 \times 10^{-3} M = 4,96 \times 10^{-3} M$$

Nos queda, entonces, una expresión donde la única incógnita es V. Despejándola, obtenemos que:

$$V = 24,8 \text{ mL. (2 puntos parciales)}$$

Se cuenta en el laboratorio con una solución basada en NH_3/NH_4Cl , de la cual se conoce que $[NH_3] = 0,480 M$ y que $[NH_4^+] = 0,270 M$.

- h) Si a 100 mL de dicha solución se le agregan 5 milimoles de HCl (sin cambio de volumen), determina la variación de pH ($\Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}}$) que se produce. **(4,5 puntos)**

Primero calculamos el pH_{inicial} . Como $[NH_3]/[NH_4^+] = 1,778$ entonces tenemos una solución reguladora y el pH será cercano a la pK_a del NH_4^+ (9,25). Dado el pH esperado y la alta concentración de las especies que componen la solución reguladora, entonces para calcular el pH_{inicial} podemos usar la ecuación de Henderson:

$$pH_{\text{inicial}} = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = 9,25 + \log\left(\frac{0,480 M}{0,270 M}\right) = 9,50 \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Al agregar HCl a esta solución, ocurrirá la siguiente reacción: $NH_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$
La concentración de HCl agregada será:

$$[HCl]_{\text{agregada}} = \frac{n_{HCl}}{V_{sc}} = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 L} = 0,050 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Comparando con $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ de la solución original, se deduce que se seguirá teniendo una solución reguladora, y que entonces el pH seguirá siendo cercano a la pK_a del NH_4^+ (9,25). De esta manera, $[NH_3]$ y $[NH_4^+]$ en la solución final se pueden calcular de la siguiente manera:

$$[NH_3]_{\text{final}} = [NH_3]_{\text{inicial}} - [HCl]_{\text{agregada}} = 0,430 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

$$[NH_4^+]_{\text{final}} = [NH_4^+]_{\text{inicial}} + [HCl]_{\text{agregada}} = 0,320 M \text{ (0,5 puntos parciales)}$$

Como $[NH_3]/[NH_4^+] = 1,344$ efectivamente seguimos teniendo una solución reguladora y, entonces, el pH_{final} se puede calcular empleando la ecuación de Henderson:

$$pH_{\text{final}} = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = 9,25 + \log\left(\frac{0,430 M}{0,320 M}\right) = 9,38 \text{ (1 punto parcial)}$$

$$\text{Luego, } \Delta pH = pH_{\text{final}} - pH_{\text{inicial}} = -0,12$$

(1,5 puntos parciales ; asignar solo 0,5 puntos si no se tiene en cuenta el signo negativo)

Parte B

Datos: $K_{ps} \text{ BaSO}_4 = 1,1 \times 10^{-10}$

$K_{ps} \text{ PbSO}_4 = 6,3 \times 10^{-7}$

(puedes suponer despreciable la hidrólisis del SO_4^{2-} para todos los cálculos que debas realizar)

- i) Se agregan 1×10^{-3} moles de $BaSO_4$ sólido a 100,0 mL de agua destilada. Determina la concentración de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} que tendrá la solución resultante. Puedes suponer que el agregado del sólido no modifica el volumen de la solución. **(4 puntos)**

Primero calculamos las concentraciones molares totales de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} :

$$[Ba^{2+}]_{total} = \frac{n BaSO_4}{V} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 L} = 1 \times 10^{-2} M$$

$$[SO_4^{2-}]_{total} = \frac{n BaSO_4}{V} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 L} = 1 \times 10^{-2} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales por ambas expresiones})$$

Al agregar $BaSO_4(s)$ al agua, y por tratarse de una sal insoluble, puede darse el siguiente equilibrio de solubilidad: $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad K_{ps} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$

Para saber si precipitará $BaSO_4(s)$ en estas condiciones podemos calcular el siguiente producto iónico, y comparar su valor con el de K_{ps} :

$$[Ba^{2+}]_{total} \times [SO_4^{2-}]_{total} = 1 \times 10^{-4} \gg K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$$

Esto nos indica que obtendremos una solución saturada de $BaSO_4$. Entonces, las concentraciones molares de Ba^{2+} y de SO_4^{2-} en dicha solución estarán dadas por la solubilidad del $BaSO_4$ (S).

$$[Ba^{2+}]_{sc} = [SO_4^{2-}]_{sc} = S \quad (1,5 \text{ puntos parciales})$$

$$\text{Reemplazando en la expresión de } K_{ps}: K_{ps} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10} = S^2$$

Y resolviendo se obtiene que: $S = 1,05 \times 10^{-5} M$. (1 punto parcial)

Finalmente:

$$[Ba^{2+}] = 1,05 \times 10^{-5} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales}) \text{ y } [SO_4^{2-}] = 1,05 \times 10^{-5} M \quad (0,5 \text{ puntos parciales})$$

- j) Indica si la siguiente afirmación es correcta o incorrecta, justificando tu respuesta con los cálculos que consideres convenientes: “Si se agrega $Na_2SO_4(s)$ a una solución donde $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$ se observa que el primer sólido que precipita es el $PbSO_4$ ”. Ten en cuenta que es necesario justificar adecuadamente tu respuesta para obtener el puntaje asignado a este ítem. (3 puntos)

Vamos a calcular cuál de las dos sales precipitará con la menor concentración de SO_4^{2-} agregada, sabiendo que en la solución se cumple que $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$.

$$K_{ps BaSO_4} = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = 1,1 \times 10^{-10} \quad (\text{eq. 1})$$

$$K_{ps PbSO_4} = [Pb^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4} = 6,3 \times 10^{-7} \quad (\text{eq. 2})$$

Donde $[SO_4^{2-}]_{BaSO_4}$ corresponde a la concentración molar de SO_4^{2-} necesaria en solución para que comience a precipitar $BaSO_4$, mientras que $[SO_4^{2-}]_{PbSO_4}$ corresponde a la concentración molar de SO_4^{2-} en solución para que comience a precipitar $PbSO_4$.

Luego, como $[Pb^{2+}] = 1000 \times [Ba^{2+}]$ reemplazamos esto en la expresión de K_{ps} del $PbSO_4$:

$$K_{ps PbSO_4} = 1000 \times [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4} = 6,3 \times 10^{-7} \quad (\text{eq. 3})$$

Si ahora hacemos (eq. 3 / eq. 1):

$$\frac{6,3 \times 10^{-7}}{1,1 \times 10^{-10}} = 5727,27 = \frac{1000 \times [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{PbSO_4}}{[Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4}}$$

$$\text{Si simplificamos y reordenamos, obtenemos que: } 5,727 \times [SO_4^{2-}]_{BaSO_4} = [SO_4^{2-}]_{PbSO_4}$$

Esto nos dice que se necesita una concentración mayor de SO_4^{2-} en solución para que comience a precipitar $PbSO_4$ en estas condiciones.

Por lo tanto, la afirmación es **incorrecta**. (3 puntos si se llega a esta conclusión, realizando una justificación con cálculos. Si parte de suponer alguna concentración inicial para uno de los cationes, se sugiere asignar 1,5 puntos en caso de llegar a la conclusión correcta).

