

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

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.

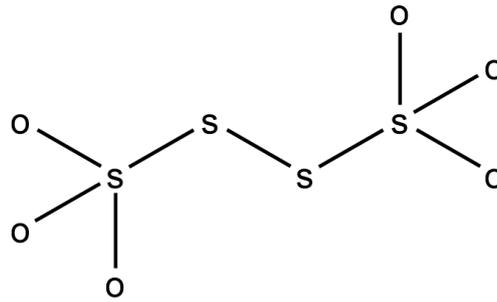
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continuá con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

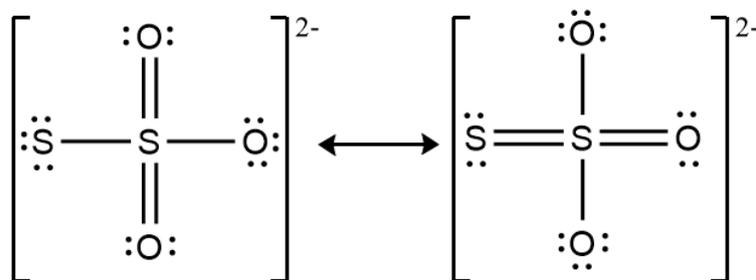
Empleando la técnica “Difracción de Rayos X” (DRX), se determinaron los valores experimentales para diferentes distancias de enlace en diferentes compuestos azufrados. La tabla que se presenta a continuación condensa la información obtenida:

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).
- (b) ¿Por qué para el ácido sulfúrico se informan dos distancias de enlace distintas S–O?
- (c) El ion tetrionato, [S₄O₆]²⁻ presenta la siguiente conectividad:

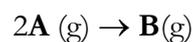


- i.* Describe la estructura electrónica del mismo mediante estructuras de Lewis. En caso de que corresponda, dibuja al menos 2 estructuras resonantes.
 - ii.* Describe los enlaces en esta molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia.
 - iii.* ¿Por qué en esta molécula se presentan dos tipos de valores diferentes para los enlaces S-S? Indica en la estructura de la molécula qué distancia esperas para cada enlace.
- (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.



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 $R = -CH=CH_2$.
- (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.

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

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.

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

T / °C	k / M ⁻¹ s ⁻¹
326	0,0150
388	0,6500

- (f) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso de dimerización.
- (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: $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}(350^\circ\text{C}) = 100$ kJ/mol, $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}(350^\circ\text{C}) = 105$ kJ/mol, y $E^{\text{act}} = 150$ kJ/mol.

Ejercicio 3 (30 Puntos)

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

- (a) Los enlaces en la molécula de SiF₄ son fundamentalmente covalentes, mientras que el fluoruro análogo de sodio, NaF, es una especie iónica.
- (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_{eb} (decano) = 174 °C; T_{eb} (etanol) = 78 °C.
- (c) La segunda energía de ionización del Al es mayor a la primera. **Datos:** EI₁(Al) = 580 kJ.mol⁻¹; EI₂(Al) = 1815 kJ.mol⁻¹.

- (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.
- (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 Na₂SO₄.

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

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