
26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE SEPTIEMBRE DE 2016
CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 2 y 2-BIS

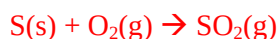
Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1. (28 puntos)

Los aceros son sistemas metálicos que pueden representarse como mezcla de hierro con cantidades variables de carbono y otros elementos. En particular, los aceros suelen contener cantidades mínimas de azufre.

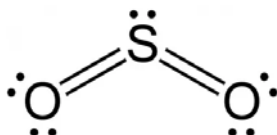
Para determinar el contenido de azufre de una muestra de 1,00 gr de acero, se produjo la combustión del mismo, mediante la cual se libera SO_2 .

(a) Describe, empleando reacciones químicas balanceadas, el proceso de combustión del azufre.



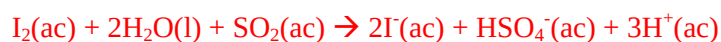
3 puntos balancear correctamente, 2 puntos emplear los estados de oxidación correctos. (5 Puntos totales).

(b) Describe, empleando estructuras de Lewis, la estructura electrónica del SO_2 . (6 puntos totales)



El SO_2 generado por la combustión del acero se absorbe cuantitativamente sobre agua, y posteriormente se cuantifica empleando una solución de I_2 . Para la titulación del $\text{SO}_2\text{(ac)}$ se consumieron 2,10 mL de I_2 0,025 M.

(c) Describe, empleando reacciones químicas balanceadas, la reacción entre el I_2 y el SO_2 . Ten en cuenta que el proceso transcurre en medio ácido.



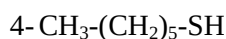
5 puntos por balancear correctamente. 2 puntos por colocar estados de oxidación correctos. Si balancean con SO_4^{2-} o H_2SO_4 en vez de HSO_4^- no multar, no se espera que sepan los pK_a 's del H_2SO_4 de memoria. De manera análoga, si trabajan con las diferentes variedades ácido-base del SO_2 también está bien. (7 puntos totales).

(d) Determina el porcentaje de S presente en la muestra de acero.

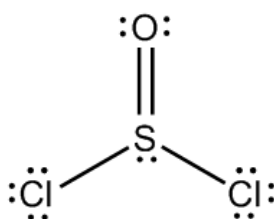
La cantidad de moles de I_2 usados en la titulación fueron $n_{I_2} = C_{I_2} \times V_{I_2} = 5,25 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (3 puntos). Teniendo en cuenta que la estequiometría es 1 a 1 ($SO_2:I_2$) (2 puntos), entonces la solución poseía $5,25 \times 10^{-5}$ moles de SO_2 , equivalentes a $1,68 \times 10^{-3} \text{ g}$ de S (2 puntos). Finalmente, el porcentaje de S en la muestra es $\%S = \frac{m_s}{m_{acero}} \cdot 100\% = \frac{0.00168 \text{ g S}}{1,00 \text{ g muestra}} \cdot 100\% = 0,168\%$ (3 puntos). (10 puntos totales)

EJERCICIO 2. (35 puntos)

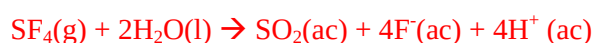
Para las siguientes moléculas:



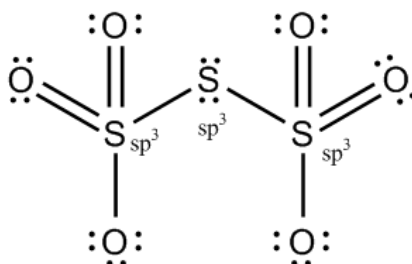
(a) Describe la distribución electrónica de **1** empleando estructuras de Lewis.



(b) La especie **2** reacciona con agua, tornando ácida la solución formada. Describe una reacción química compatible con dicha observación experimental, teniendo en cuenta que el proceso en cuestión *no es redox*.



(c) Describe la estructura electrónica de **3** empleando estructuras de Lewis. En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, indica la hibridización de todos los átomos de azufre presentes en la molécula.



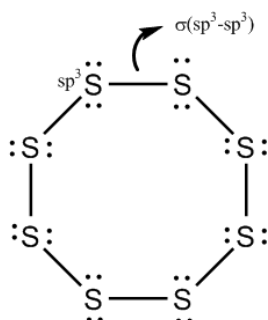
(d) Describe las interacciones intermoleculares que presenta un sistema condensado formado por moléculas de **4**.

Se esperan interacciones dispersivas (London, VdW) entre las cadenas hidrocarbonadas del sistema como interacciones predominantes debido a la longitud de la cadena. También habrá interacciones dipolares debido a la polaridad de los enlaces C-S y S-H. Finalmente, no es necesario que los participantes lo agreguen a la lista, pero pueden haber interacciones de tipo puente hidrógeno, involucrando al hidrógeno del grupo -SH (desde hace unos años se acepta que los enlaces S-H pueden presentar interacciones puente hidrógeno moderadas). En cualquier caso, las interacciones dispersivas son las que prevalecen debido a la longitud de la cadena y son las que no pueden faltar en la respuesta.

EJERCICIO 3. (35 puntos)

La variedad alotrópica más estable del azufre a temperatura ambiente es conocida con el nombre de “azufre ortorrómbico” y está formado por especies moleculares cíclicas de S_8 . Si bien el azufre se disuelve muy poco en agua, su solubilidad es elevada en solventes no polares como ciclohexano.

- (a) Describe la estructura electrónica de las moléculas de S_8 empleando la teoría de enlace de valencia.



Una solución 0,1M de S_8 en ciclohexano tiene un punto de fusión de 4,40°C.

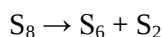
- (b) Determina el valor de K_c (ciclohexano).

En primer lugar es necesario convertir la concentración a molalidad, según

$m \cong \frac{M}{\delta} = 0,128 \text{ mol.kg}^{-1}$. Luego, la constante crioscópica se obtiene a partir del descenso

crioscópico $\Delta T = K_c \times m \Rightarrow \frac{\Delta T}{m} = K_c = 20,2 \text{ kg.K.mol}^{-1}$.

Si las soluciones de azufre en ciclohexano se calientan hasta temperaturas cercanas a la ebullición, el azufre disuelto descompone parcialmente según



- (c) Determina la temperatura de fusión de una solución de azufre en ciclohexano de concentración inicial 0,1M que fue calentada al punto tal en que se descompuso un 20% del

S₈. Si no pudiste calcular $K_c(\text{ciclohexano})$ en el ítem (b), supone que $K_c(\text{ciclohexano}) = 15,0 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Si la solución descompone en un 20%, entonces las concentraciones serán $m_{S_8} = 0,103m$, $m_{S_6} = 0,025m$, $m_{S_2} = 0,025m$. La concentración total de especies disueltas será $c_{TOT} = 0,153m$. Con dicha concentración total, el descenso crioscópico será de $3,11^\circ\text{C}$, por lo que la temperatura de fusión de la solución será $3,88^\circ\text{C}$.

(d) Una solución (inicialmente 0,1M) de S₈ parcialmente descompuesto en ciclohexano posee una temperatura de fusión de $3,49^\circ\text{C}$. Determina el grado de descomposición. Si no pudiste calcular $K_c(\text{ciclohexano})$ en el ítem (b), supone que $K_c(\text{ciclohexano}) = 15,0 \text{ K kg mol}^{-1}$.

Las concentraciones a un grado de descomposición incógnita serán: $C_{S_8}=0,128-x$, $C_{S_6} = x$ y $C_{S_2} = x$. $C_T = 0,128+x$. Si el descenso crioscópico es de $3,51^\circ\text{C}$ ($7^\circ\text{C}-3,49^\circ\text{C}$), entonces puede obtenerse la concentración incógnita mediante

$$\Delta T = K_c \times m \Rightarrow x = \frac{3,51K}{20,2kg.K.mol^{-1}} - 0,128 = 0,045kg.mol^{-1}. \text{ El porcentaje de descomposición}$$

resulta $\%desc = \frac{x}{c_0} \cdot 100\% = \frac{0,045kg.mol^{-1}}{0,128kg.mol^{-1}} \cdot 100 = 35,75\%.$

Datos: $T_f^*(\text{ciclohexano}) = 7,00^\circ\text{C}$; δ