

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018

CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVEL 1 RESPUESTAS

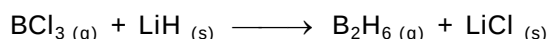
Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

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 (58 puntos)

Los hidruros de boro, o *boranos*, son una vasta familia de compuestos aniónicos, catiónicos, o neutros, formados únicamente por boro e hidrógeno. El compuesto más sencillo de la familia es el *diborano*, B_2H_6 , que a temperatura ambiente es un gas incoloro, de olor repulsivo y muy tóxico. Sus derivados pueden ser tan complejos como por ejemplo el $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Todos los boranos se caracterizan por ser muy reactivos frente al aire y al agua, y algunos de ellos son explosivos. Por estos motivos deben manipularse en ausencia de agua y de oxígeno. En este ejercicio exploraremos la química y las propiedades de estos compuestos.

a) Existen distintas rutas sintéticas empleadas para la preparación del diborano. Por ejemplo, uno de los primeros métodos desarrollados para su producción a escala industrial se basa en la siguiente reacción (sin balancear):



Considerando que la producción mundial anual de diborano es de 200 toneladas ($200 \times 10^3 \text{ kg}$) y suponiendo que todo el diborano se obtiene de acuerdo a la reacción anterior, ¿cuántas toneladas de litio se necesitan para satisfacer esta demanda si la reacción tiene un rendimiento del 75%? (Argentina es uno de los principales productores mundiales de este metal; de las 36000 toneladas que se producen anualmente, 5700 provienen de nuestro país, sobre todo de la región del noroeste).

Ya sea por inspección o por método algebraico, se encuentra que la estequiometría es:



Peso molecular (B_2H_6) = $2 \times 10,8 \text{ g/mol} + 6 \times 1,0 \text{ g/mol} = 27,6 \text{ g/mol}$

200 toneladas $\text{B}_2\text{H}_6 = 200 \times 10^6 \text{ g B}_2\text{H}_6 \cong 7,246 \times 10^6 \text{ mol}$ (producción anual)

La relación $\text{LiH}:\text{B}_2\text{H}_6$ es $6:1 \Rightarrow$ se requieren $(7,246 \times 10^6 \times 6)/0,75 = 57,968 \times 10^6 \text{ mol}$ de litio $\cong (57,968 \times 10^6 \text{ mol} \times 6,9 \text{ g/mol}) = \mathbf{400 \text{ toneladas de litio}}$.

3 puntos por balanceo.

1 punto por calcular moles de B_2H_6 .

2 puntos por considerar relación estequiométrica $\text{LiH}:\text{B}_2\text{H}_6$.

3 puntos por considerar rendimiento.

9 puntos totales

Si calcula en base a una estequiometría incorrecta pero es consistente con ella, considerar correcto salvo los 3 puntos del balanceo.

Si no intenta balancear, el ejercicio se considera incorrecto.

b) En los laboratorios de síntesis orgánica e inorgánica es común producir diborano en pequeña escala empleando la siguiente reacción (sin balancear):



b.i) ¿Creés que esta reacción debe llevarse a cabo en un solvente polar o no polar? Justificá brevemente tu respuesta.

La reacción debe llevarse a cabo en un **solvente polar**, dado que uno de los reactivos (el $\text{Na}(\text{BH}_4)$) es una sal, que no se disolvería en solventes no polares. **(4 puntos)**

Este ítem es "todo o nada". Si elige correctamente el tipo de solvente pero la justificación es incorrecta, el ítem se considera incorrecto.

b.ii) En una síntesis de laboratorio se agregaron 0,523 g de $\text{Na}(\text{BH}_4)$ de 90% de pureza a 250 mL de una solución 0,2 M de BF_3 en un solvente orgánico adecuado, y se colectó el diborano gaseoso generado en un balón de 500 mL. ¿Qué presión se leerá en el balón, que se encuentra a 25 °C? Considere que el rendimiento de la reacción es del 100% y que el balón se encontraba inicialmente vacío.

Por método algebraico, se encuentra que la estequiometría es:



Peso molecular ($\text{Na}(\text{BH}_4)$) = $(22,9 + 10,8 + 4 \times 1,0 = 37,7)$ g/mol $\rightarrow 0,523 \text{ g} \equiv 0,0125 \text{ mol}$ (considerando el 90% de pureza).

250 mL solución 0,2 M $\equiv 0,05 \text{ mol BF}_3 \rightarrow$ este reactivo está en exceso (contemplando la estequiometría).

$0,0125 \text{ mol Na}(\text{BH}_4) \equiv 0,0083 \text{ mol B}_2\text{H}_6$ (por estequiometría) $\equiv 0,4 \text{ atm}$ (por gases ideales).

3 puntos por balanceo.

4 puntos por considerar reactivo limitante.

2 puntos por considerar relación estequiométrica $\text{Na}(\text{BH}_4):\text{B}_2\text{H}_6$.

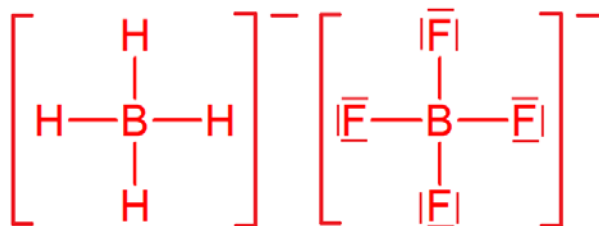
2 puntos por calcular presión por gases ideales.

11 puntos totales

Si calcula en base a una estequiometría incorrecta pero es consistente con ella, considerar correcto salvo los 3 puntos del balanceo.

Si no intenta balancear, el ejercicio se considera incorrecto.

b.iii) Represente las estructuras de Lewis de los aniones BH_4^- y BF_4^- presentes en las sales $\text{Na}(\text{BH}_4)$ y $\text{Na}(\text{BF}_4)$ respectivamente. ¿Cuáles son sus geometrías moleculares?



3,5 puntos por cada estructura de Lewis correcta. Si la cantidad de electrones totales de la estructura propuesta es incorrecta, la estructura se considera incorrecta y se asignará 0 puntos. Si algún átomo (salvo el H) no cumple la regla del octeto, se asignará 0 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Se penalizará con 2 puntos sobre el total del ejercicio si se distinguen electrones. En concordancia con esta idea, todos los enlaces de un par de electrones son indistinguibles entre sí. Se penalizará con 2 puntos sobre el total del ejercicio si se postula alguna una unión dativa.

1,5 puntos por cada geometría correcta.

10 puntos totales

c) Teniendo en cuenta que en una primera aproximación los enlaces B – H pueden considerarse como no polares, explique la siguiente tendencia experimental observada para la temperatura de ebullición normal de algunos boranos:

Compuesto	T_{eb}
B_2H_6	-92,6 °C
B_5H_9	60 °C
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	213 °C

Como el enlace B – H es no polar y estos compuestos sólo contienen B – H, se deduce que todos los compuestos pueden considerarse como aproximadamente no polares. Las interacciones entre las

moléculas serán entonces únicamente de tipo dipolo inducido – dipolo inducido. La intensidad de estas interacciones depende directamente de la polarizabilidad de las moléculas, o bien de la cantidad de electrones. Cuanto mayor sea la cantidad de electrones de la molécula, más intensas serán las interacciones, y por lo tanto será necesario aumentar más la temperatura para vencerlas y alcanzar la temperatura de ebullición. **(6 puntos)**

Dependiendo del grado de claridad en la explicación, puede asignarse puntajes intermedios. Si basa la justificación en alguna propiedad que no sean las interacciones de dispersión, el ejercicio se considera incorrecto. Se considerarán igualmente correctos los términos “fuerzas/interacciones de: dispersión, Van der Waals, London”, o bien “dipolo inducido (o transitorio) – dipolo inducido (o transitorio)”.

d) La reacción del anión octahidrotiborato ($B_3H_8^-$) con ácido fosfórico da como producto un borano neutro cuyo análisis elemental arrojó 81,2 % de boro y 18,8 % de hidrógeno (porcentajes en masa). ¿Cuál es la fórmula mínima de este compuesto?

$$\% (B)/PM(B) = 81,2/10,8 = 7,519$$

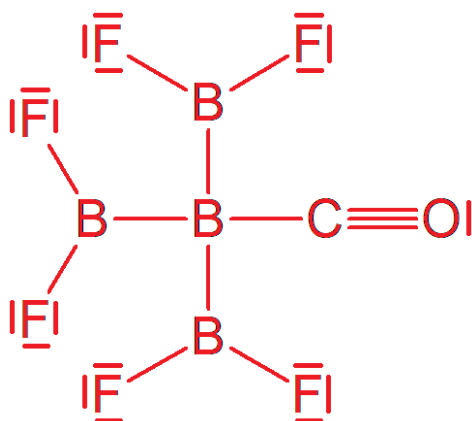
$$\% (H)/PM(H) = 18,8/1,0 = 18,8$$

Dividiendo ambos números por el menor de ellos, se tiene $BH_{2,5}$, es decir que la fórmula mínima del compuesto es **B_2H_5** . **(4 puntos)**

Este ítem es “todo o nada”.

e) En un laboratorio de investigación se sintetizó un compuesto nuevo de fórmula B_4COF_6 . En la siguiente figura se indica la conectividad de esta molécula; cada línea representa un enlace simple de un par de electrones.

e.i) Completá la estructura, agregando la cantidad de pares libres y de enlaces múltiples que consideres necesarios.



(5 puntos)

Se considerarán igualmente válidas estructuras en las que cada uno de los tres átomos de boro está unido por un enlace doble a un átomo de fluor, alcanzando así el octeto. Para estructuras en las que algún/os átomo/s de boro tiene/n enlace doble con un fluor y otro/s no, se asignará la mitad del puntaje. Para cualquier estructura en la cual la cantidad de electrones totales de la molécula sea incorrecta, se asignará 0 puntos. Para cualquier estructura en la cual algún átomo exceda los ocho electrones, se asignará 0 puntos.

e.ii) De las siguientes opciones referidas a las propiedades atómicas de los elementos que conforman el compuesto B_4COF_6 , marcá con una cruz la que consideres correcta (sólo una es correcta en cada caso):

La electronegatividad varía de acuerdo a la siguiente tendencia: $B < C < O < F$.	☒
La electronegatividad varía de acuerdo a la siguiente tendencia: $B > C > O > F$.	☐
La electronegatividad no presenta grandes variaciones en esta serie, dado que se trata de elementos del segundo período muy próximos entre sí en la tabla periódica.	☐
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	☐
El orden de los radios atómicos es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período	☐

aumenta la cantidad de electrones, y por lo tanto aumenta el tamaño de la nube electrónica.	
El orden de los radios atómicos es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período la configuración electrónica externa se asemeja cada vez más a la del gas noble.	
El orden de los radios atómicos es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la electronegatividad, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo, disminuyendo su tamaño.	
El orden de los radios atómicos es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear que perciben los electrones, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo, disminuyendo su tamaño.	X
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

El orden de las energías de ionización es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período aumenta la cantidad de electrones, por lo que aumentan las interacciones de repulsión entre ellos, facilitando la extracción de un electrón.	
El orden de las energías de ionización es $B > C > O > F$, dado que al avanzar en el período disminuye la electronegatividad, por lo que los electrones son atraídos cada vez con menos fuerza por el núcleo y resulta más fácil su extracción.	
El orden de las energías de ionización es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período aumenta la carga nuclear que perciben los electrones, por lo que son atraídos con más fuerza por el núcleo y resulta más difícil su extracción.	X
El orden de las energías de ionización es $B < C < O < F$, dado que al avanzar en el período aumenta la electronegatividad, por lo que la nube electrónica es atraída cada vez con más fuerza por el núcleo y resulta más difícil la extracción de un electrón.	
Ninguna de las opciones anteriores es correcta.	

(3 puntos cada respuesta correcta; 9 puntos totales.)

Ejercicio 2 (42 puntos)

La concentración mínima de O_2 en agua necesaria para soportar la vida de organismos acuáticos complejos como los peces es de 4 mg L^{-1} ($4 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$).

a) ¿Cuál es la mínima presión atmosférica a la que debe estar sometido un lago para garantizar la supervivencia de los peces cerca de su superficie? Considerá que el aire contiene un 21 % de O_2 en moles y que la temperatura del aire es 20°C . Para un gas X, su solubilidad S_X y su presión P_X están relacionadas según:

$$S_X = k P_X$$

donde k vale $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ para el O_2 en agua a 20°C .

$$[O_2] = 4 \text{ mg L}^{-1} \cong 1,25 \times 10^{-4} \text{ M (PM } O_2 = 32,0 \text{ g/mol)}$$

$$\text{Como } S(O_2) = k P(O_2), \text{ tomando } S(O_2) = 1,25 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow P(O_2) = 0,096 \text{ atm}$$

$$P(O_2) = x(O_2) \times P_T \Rightarrow \mathbf{P_T = 0,457 \text{ atm}}$$

1 punto por calcular concentración molar de O_2 .

3 puntos por usar fórmula de solubilidad correctamente para calcular presión parcial de O_2 necesaria.

2 puntos por calcular fracción molar de O_2 en el aire.

2 puntos por usar definición de presión parcial para calcular presión total.

Si hay error en alguno de los cálculos pero el desarrollo posterior es correcto, sólo se penaliza por el error cometido.

8 puntos totales

b) El aire contiene también un 0,032% en volumen de CO_2 . La constante k para este gas en agua vale $2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ a 20°C . ¿Cuál es la concentración de CO_2 en el lago en un día de presión atmosférica normal?

$$P(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \times P_T = 0,032/100 \times 1 \text{ atm} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$S(\text{CO}_2) = k P(\text{CO}_2) = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1} \times 3,2 \times 10^{-4} \text{ atm} = \mathbf{1,47 \times 10^{-5} \text{ M}}$$

3 puntos por calcular fracción molar de CO_2 en el aire.

2 puntos por calcular presión parcial de CO_2 .

3 puntos por usar fórmula de solubilidad correctamente para calcular la solubilidad del CO_2 .

Si hay error en alguno de los cálculos pero el desarrollo posterior es correcto, sólo se penaliza por el error cometido.

8 puntos totales

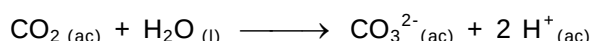
c) De las siguientes afirmaciones, marcá con una cruz la/s que consideres correcta/s. Si no pudiste resolver el ítem b), considerá $[\text{CO}_2] = 10^{-5} \text{ M}$:

La solubilidad del CO_2 atmosférico en el agua del lago es mayor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más intensas con la molécula de agua.	
La solubilidad del CO_2 atmosférico en el agua del lago es menor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más débiles con la molécula de agua.	
La constante k del CO_2 en agua es mayor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más intensas con la molécula de agua.	X
La constante k del CO_2 en agua es menor que la del O_2 porque la molécula de CO_2 presenta interacciones más débiles con la molécula de agua.	
La constante k depende solamente de la identidad del gas.	
La constante k depende de las identidades del gas y del solvente.	X

3 puntos cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 3 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a cero.

6 puntos totales

d) Bajo ciertas condiciones, el CO_2 disuelto en agua reacciona para formar carbonato según:



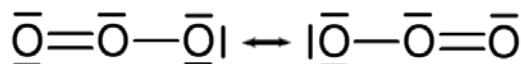
La presencia de carbonato en los sistemas de aguas naturales es muy importante, debido a que muchos organismos marinos son capaces de tomar carbonato y otros iones del agua y convertirlos en carbonato de calcio, material con el cual construyen sus valvas o esqueletos. El carbonato de calcio se encuentra también en la naturaleza formando parte del mineral *piedra caliza*, que en ocasiones contiene pequeñas cantidades de óxido férrico.

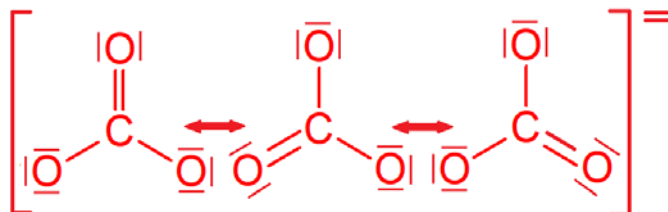
d.i) ¿Cuáles son las fórmulas químicas del carbonato de calcio y del óxido férrico?

CaCO_3 y Fe_2O_3 , respectivamente

(2 puntos cada estructura; 4 puntos totales)

d.ii) Representá la estructura de Lewis del anión CO_3^{2-} . ¿Cuál es su geometría molecular? Recordá que para una molécula que admite más de una forma compatible con la regla del octeto de acomodar sus electrones, la estructura completa debe incluir todas estas *estructuras de resonancia*. Por ejemplo, para la molécula de ozono (O_3) la estructura completa es:





Si la cantidad de electrones totales de la estructura propuesta es incorrecta, la estructura se considera incorrecta y se asignará 0 puntos. Si algún átomo no cumple la regla del octeto, se asignará 0 puntos (salvo la situación descrita en *).

Si sólo muestra una estructura de resonancia, se asignará un cuarto del puntaje. Si sólo muestra dos estructuras de resonancia, se asignará la mitad del puntaje.

* Si, sin exceder el octeto de ningún átomo, se muestran tres estructuras de resonancia compatibles y consistentes entre sí, aún con una cantidad de electrones incorrecta (pero la misma para las tres estructuras), se asignarán 3 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Se penalizará con 2 puntos si se distinguen los electrones. En concordancia con esta idea, todos los enlaces de un par de electrones son indistinguibles entre sí. Se penalizará con 2 puntos si se postula alguna unión dativa.

8 puntos por la estructura de Lewis.

3 puntos por geometría. Si la geometría se asigna en base a una estructura de Lewis incorrecta pero la asignación es consistente, se considerará correcta.

11 puntos totales

d.iii) Indicá con una cruz qué tipo de interacciones esperás que existan entre el anión carbonato y la molécula de agua:

Interacciones ion – dipolo permanente.	X
Interacciones ion – dipolo inducido.	X
Interacciones dipolo permanente – dipolo permanente.	
Interacciones dipolo permanente – dipolo inducido.	X
Interacciones dipolo inducido – dipolo inducido.	X
Interacciones de puente hidrógeno.	X

1 punto cada respuesta correcta. La respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a cero.

5 puntos totales