

---

## 28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

14 DE AGOSTO DE 2018

### CERTAMEN INTERCOLEGIAL – NIVELES 2 y 2-BIS

### RESPUESTAS

---

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 (35 Puntos)

Justifica los siguientes hechos experimentales de manera clara y breve:

- (a) Si bien entre moléculas de etanol se forman enlaces de H y entre moléculas de octano no, el punto de ebullición del octano (125 °C) es mayor al del etanol (78 °C).

**(7 Puntos)** Si bien el etanol posee interacciones de puente hidrógeno, el octano posee una larga cadena carbonada con lo que las interacciones de VdW resultan muy fuertes ya que son proporcionales con la cantidad de electrones del sistema (con la polarizabilidad), lo cual explica su elevado punto de ebullición.

- (b) Si un sistema gaseoso obedece la ecuación de estado  $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)\bar{V} = RT$ , (con  $a > 0$ ) su presión será siempre menor a la presión de un gas ideal en idénticas condiciones de volumen, temperatura y número de moles.

**(7 Puntos)** El término “a” da cuenta de las interacciones atractivas presentes en el gas, que disminuyen la presión del sistema real respecto a la presión del sistema ideal. Numéricamente,  $p = \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{a}{\bar{V}^2} \leq \frac{RT}{\bar{V}} = p^{ideal}$

- (c) Dentro del sólido de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>(s)) se esperan interacciones covalentes fuertes entre los átomos de titanio y oxígeno.

**(7 Puntos)** Esto se debe a que la presencia de interacciones covalentes entre iones se manifiesta en la medida que los cationes sean polarizantes y los aniones polarizables. En este caso, el Ti<sup>4+</sup> presente en la estructura del TiO<sub>2</sub> resulta un catión extremadamente polarizante (elevado cociente carga/radio), por lo cual se espera una contribución covalente a la estructura del sólido elevada.

- (d) El radio de los calcógenos (X<sup>2-</sup>, X = S, Se, Te) aumenta al bajar en el grupo.

**(7 Puntos)** Esto se debe a que aumenta el número cuántico principal de los orbitales frontera de los diferentes calcógenos, lo cual genera que los orbitales sean cada vez más externos y consecuentemente el radio crezca. Nota: No tiene nada que ver con la carga nuclear efectiva.

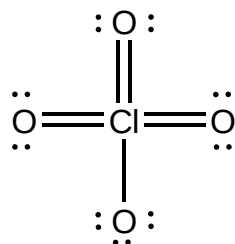
- (e) Al ionizar un átomo (A(g) → A<sup>+</sup>(g) + e<sup>-</sup>) su radio disminuye.

**(7 Puntos)** Esto se debe a que al quitar un electrón de un átomo, aumenta la carga nuclear efectiva que perciben los electrones restantes y a su vez disminuyen las repulsiones interelectrónicas. Ambos factores generan que en promedio los electrones se acerquen al núcleo y el radio del sistema disminuya.

#### Ejercicio 2 (35 Puntos)

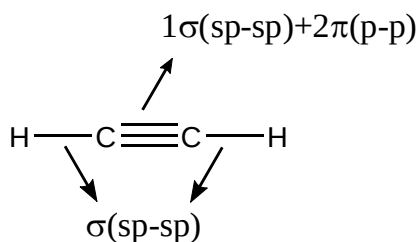
Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría de enlace que se indica en cada caso:

- (a) ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> empleando estructuras de Lewis. **(7 Puntos. 2 puntos si no coloca resonantes)**

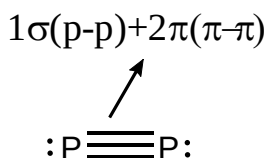


y resonantes.

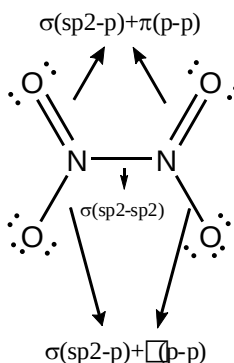
- (b) Etino empleando Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos)



- (c)  $P_2$  empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos)

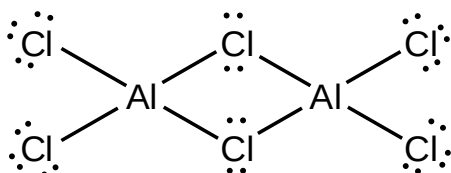


- (d)  $N_2O_4$  empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. (7 Puntos. 2 Puntos si no coloca resonantes)



y resonantes. El enlace p marcado en los enlaces inferiores dan cuenta de que los 4 enlaces N-O son idénticos. Si el estudiante coloca solo los enlaces sigma en ese caso, otorgarle todos los puntos, pero solo en el caso de que además escriba todas las estructuras resonantes.

- (e)  $Al_2Cl_6$  empleando estructuras de Lewis. En este sistema, ambos aluminios presentan una geometría local tetraédrica y hay dos tipos diferentes de átomos de Cl. (7 Puntos)



**Recordatorio:** Describir la estructura electrónica de una molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia implica determinar la cantidad y el tipo de enlaces químicos presentes en el sistema y también describir qué orbitales atómicos forman los mismos.

### Ejercicio 3 (30 Puntos)

El  $Ba(NO_3)_2$  se disocia en agua dando iones  $Ba^{2+}$  y  $(NO_3)^-$ . Para una solución 0,55 molal de  $Ba(NO_3)_2$ , calcula.

- (a) El ascenso ebulloscópico de la solución, suponiendo que en la solución la sal se encuentra completamente disociada. (5 Puntos)

Si bien la solución es 0,55m, al disociarse completamente la concentración total de especies disueltas se triplica (cada  $Ba(NO_3)_2$  genera un  $Ba^{2+}$  y dos  $NO_3^-$ ). De ese modo, la concentración efectiva es 1,65 molal. El ascenso ebulloscópico resultará entonces de

$$\theta = K_e \cdot c = 1,65 \frac{mol}{kg} \cdot 0,51 \frac{K \cdot kg}{mol} = 0,84^\circ C$$

- (b) El ascenso ebulloscópico de la solución, suponiendo que en la solución un 20% de los átomos de Bario se encuentran formando la especie " $[Ba(NO_3)]^+(ac)$ " y el resto como  $Ba^{2+}(ac)$ . (10 Puntos)

**5 puntos calcular la concentración de todas las especies en solución y la concentración total, y 5 puntos calcular el ascenso ebulloscópico)**

Si un 20% de la sal está en solución formando las especies  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$  entonces las concentraciones de todas las especies quedan:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,55\text{m} \times 80/100 = 0,44 \text{ m}$$

$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times 20/100 = 0,11 \text{ m}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times (0,55\text{m} \times 80/100) + 1 \times (0,55\text{m} \times 20/100) = 0,99 \text{ m}$$

Finalmente, la concentración total de especies es  $0,44\text{m} + 0,11\text{m} + 0,99\text{m} = 1,54\text{m}$

$$\text{El ascenso ebulloscópico entonces es } \theta = K_e \cdot c = 1,54 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 0,51 \frac{\text{K} \cdot \text{kg}}{\text{mol}} = 0,785^\circ\text{C}$$

- (c) La concentración de iones  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)]^+$  (ac) en una solución que ebulle a los  $100,8^\circ\text{C}$ . (15 Puntos: 5 puntos calcular la concentración total de especies, 5 vincular esa concentración con la concentración de todas las especies en solución, y 5 puntos calcular correctamente el grado de formación de pares iónicos. En cualquiera de los ítems de este ejercicio, si el estudiante resuelve a través de otro camino que le permita arribar al resultado correcto, otorgarle todo el puntaje)**

Si la solución ebulle a los  $100,8^\circ\text{C}$ , entonces el ascenso ebulloscópico es de  $0,8^\circ\text{C}$  y consecuentemente la concentración de todas las especies disueltas es  $\frac{\theta}{K_e} = 1,568\text{m}$ .

Analizando la concentración de cada especie al igual que en el ítem anterior se llega a las siguientes ecuaciones ( $\alpha$  representa el porcentaje de formación de pares iónicos)

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,55\text{m} \times (100-\alpha)/100$$

$$[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times \alpha/100$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times (0,55\text{m} \times (100-\alpha)/100) + 1 \times (0,55\text{m} \times \alpha/100)$$

Y la concentración total queda:

$$\text{CT} = 0,55 - 0,0055\alpha + 0,0055\alpha + 2 \times 0,55 - 2 \times 0,0055\alpha + 0,055\alpha = 1,65\text{m} - 0,0055\alpha = 1,568\text{m}$$

De ese modo,  $\alpha = 14,91\%$  y la concentración de pares iónicos es  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)^+] = 0,55\text{m} \times 14,91/100 = 0,082\text{m}$

**Datos:**  $K_e(\text{H}_2\text{O}) = 0,51 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $T_e^*(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$