



32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
17 DE AGOSTO DE 2022
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)

Decide si las siguientes afirmaciones son correctas o incorrectas, justificando brevemente tus respuestas:

- (a) Si bien entre moléculas de metanol se forman enlaces de H y entre moléculas de octano no, el punto de ebullición del octano es mayor al del metanol. DATOS: T_{eb} (octano) = 125,6 °C; T_{eb} (metanol) = 64,7 °C.

Verdadero. Eso se debe a que si bien en el metanol las contribuciones a las interacciones intermoleculares son de tipo dipolo-dipolo (inducidos y permanentes) y enlace de Hidrógeno, en el octano, que es una molécula con mucho mayor número de electrones (más polarizable) y un hidrocarburo lineal, las contribuciones por interacciones de Van der Waals producen una mayor interacción atractiva total y por lo tanto un mayor punto de ebullición. **7 puntos totales**

- (b) La primera energía de ionización del Mg es mayor que la del Ca porque en este último los electrones de valencia están menos apantallados por electrones internos y de ese modo son atraídos por una carga nuclear efectiva mayor.

Falso. Efectivamente la energía de Ionización del Mg es mayor a la del Calcio (valen 737,7 y 589,8 kJ.mol⁻¹ respectivamente), pero la argumentación es incorrecta. Es en el Ca en donde los electrones de valencia están más apantallados.

A su vez, los electrones de valencia en el Ca se encuentran en orbitales 4s, que resultan más difusos y externos que los del Mg (3s), con lo que son más sencillos de sustraer para ionizar. **7 puntos totales**

- (c) La presión osmótica de una solución acuosa 1,00 mol/L de Na₂S es idéntica a la de una solución acuosa 1,00 mol/L de NaF.

Falso. La presión osmótica depende de la cantidad de partículas de soluto disueltas. Al disolverse, Na₂S y NaF generan diferente concentración total de especies disueltas:





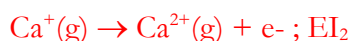
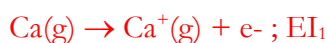
De este modo, la presión osmótica de las soluciones será distinta. **7 puntos totales**

(d) El radio del ion $\text{Cl}^-(\text{g})$ es mayor que el del átomo $\text{Cl}(\text{g})$.

Verdadero. Al agregar un electrón al átomo de Cloro, todos los electrones perciben mayores repulsiones interelectrónicas y disminuyen su carga nuclear efectiva. Esto genera que la nube electrónica se expanda, aumentando el radio. **7 puntos totales**

(e) La segunda energía de ionización del Ca es mayor a la primera.

Verdadero. Los procesos para analizar son:



Mirando las ecuaciones, la pregunta se reduce a analizar si es más sencillo sustraer un electrón de la especie Ca o de la especie Ca^+ . La respuesta es que es más difícil quitar un electrón del Ca^+ ya que en el mismo los electrones a sustraer perciben una mayor carga nuclear efectiva y menores repulsiones interelectrónicas.

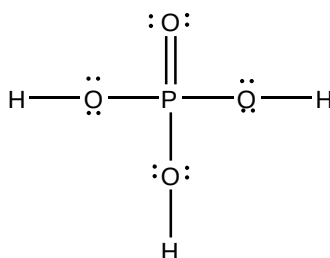
Finalmente, $\text{EI}_2 > \text{EI}_1$ (de hecho, valen $1145,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $589,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente)

7 puntos totales

Ejercicio 2 (40 Puntos)

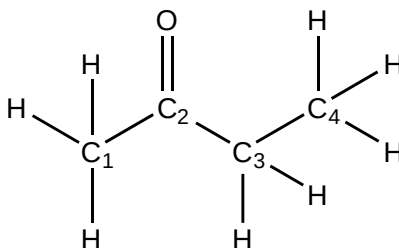
Describe la estructura electrónica de las siguientes moléculas empleando la teoría de enlace que se indica en cada caso:

(a) H_3PO_4 empleando estructuras de Lewis.



5 puntos totales

(b) Butanona empleando Teoría de Enlace de Valencia.



(Describir bien la estructura de la butanona: 2 puntos parciales)

En esta estructura, sólo los carbonos hibridizan y lo hacen según: C₁, C₃ y C₄ son sp³ y C₂ es sp²

(describir bien la hibridización de los carbonos: 3 puntos parciales)

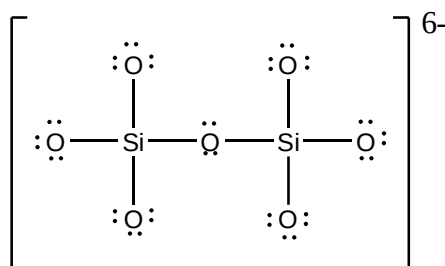
Los enlaces se entienden del siguiente modo:

- Los enlaces C-H son del tipo $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})$ en todos los casos. Hay 8 enlaces en total de este tipo.
- Los enlaces C₁-C₂ y C₂-C₃ son del tipo $\sigma(\text{sp}^3\text{-sp}^2)$. Hay dos enlaces en total de este tipo.
- Los enlaces C₃-C₄ es del tipo $\sigma(\text{sp}^3\text{-sp}^3)$. Hay sólo un enlace de este tipo
- En enlace C₂=O es doble y tiene dos componentes: $\sigma(\text{sp}^2\text{-p})$ y $\pi(\text{p-p})$. Hay sólo un enlace de este tipo.

(describir bien los enlaces: 3 puntos parciales)

8 puntos totales

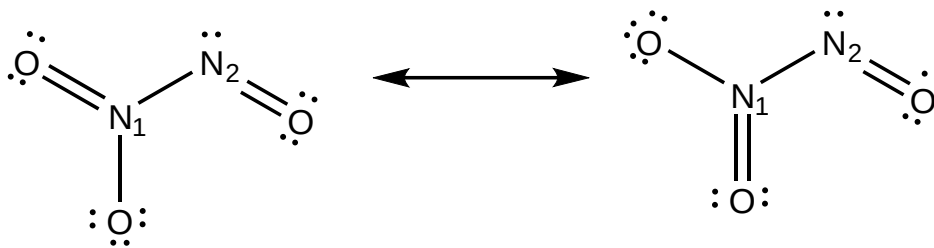
(c) [Si₂O₇]⁶⁻ empleando estructuras de Lewis.



6 puntos totales.

En caso de que el estudiante llegue a otra estructura que sea consistente (se cumplan octetos y la cantidad de electrones totales sea la correcta), darle todo el puntaje.

(d) N₂O₃ empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



(5 puntos parciales por las estructuras de Lewis. Si no dibuja las dos resonantes, restar 3 puntos)

Por el lado de la Teoría de enlace de valencia, primero necesito predecir la geometría local en torno a los nitrógenos:

- Geometría electrónica en torno a N_1 predicha por TREPEV = triangular. Esto genera que N_1 hibridice sp^2 .
- Geometría electrónica en torno a N_2 predicha por TREPEV = triangular. Esto genera que N_2 hibridice sp^2 .

(2 puntos parciales por predecir geometrías y consecuentemente hibridizaciones correctas para los Nitrógenos)

Teniendo en cuenta que no se necesita plantear un modelo de hibridización para los átomos terminales, se describen los enlaces de la siguiente manera:

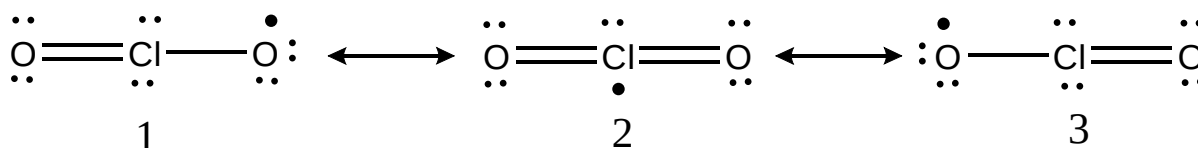
- Los enlaces simples N_1-O son $\sigma(sp^2-p)$
- Los enlaces dobles $N_1=O$ tienen dos componentes: $\sigma(sp^2-p)$ y $\pi(p-p)$
- En enlaces N_1-N_2 es del tipo $\sigma(sp^2-sp^2)$
- El enlace $N_2=O$ tiene dos componentes: $\sigma(sp^2-p)$ y $\pi(p-p)$

(3 puntos parciales por describir correctamente los enlaces químicos)

10 puntos totales.

(e) ClO_2 empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.

Para empezar, describamos el ClO_2 empleando estructuras de Lewis:





Nota: Es esperable que los estudiantes planteen sólo la estructura “2”, ya que es a la que se arriba siguiendo la metodología clásica para obtener estructuras de Lewis. Las estructuras “1” y “3” se agregan en esta resolución sólo porque en la práctica tienen peso real y no deben ser penalizados los estudiantes que las dibujen. De cualquier modo, si sólo se presenta la estructura “2” dar todo el puntaje.

(4 puntos parciales por hacer las Lewis correctamente)

Como se puede ver, en todas las estructuras resonantes, el Cl central tiene 4 grupos de densidad electrónica unidos por lo que su hibridación será sp^3 (empleando TREPEV, la geometría electrónica del sistema se predice tetraédrica y la geometría molecular angular).

(3 puntos parciales por predecir correctamente la geometría según TREPEV)

(2 puntos parciales por describir como sp^3 la hibridación del Cl)

En las tres estructuras resonantes, el Cloro expande el octeto a través de la formación de los enlaces múltiples que se describen, lo cual implica que los mismos son del tipo $\pi(p-d)$. La descripción por TEV será entonces:

- Los dos enlaces Cl-O tienen una componente $\sigma(sp^3-p)$ y una componente $\pi(p-d)$

(2 puntos parciales por describir correctamente los enlaces)

11 puntos totales

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 (25 Puntos)

Las soluciones de fenol (C_6H_5OH) en bromoformo ($CHBr_3$) presentan la interesante característica de que el 70% de las moléculas de fenol se encuentran en forma de dímeros a temperatura ambiente.

- (a) Determine el punto de fusión de una solución generada a partir de la disolución de 25 g de fenol en 100 g de bromoformo.

Los pesos moleculares del Fenol y el Bromoformo son $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$ y $257,73 \text{ g.mol}^{-1}$ respectivamente. Con esto en mente, la concentración molar del fenol en la solución es 2,66m.

(3 puntos parciales por calcular la concentración molar inicial)



El enunciado dice que, en solución, el 70% de las moléculas de fenol están agrupadas como dímeros, por lo que, a los fines del análisis de propiedades coligativas, dichos dímeros deben considerarse como una única especie disuelta. La concentración efectiva de especies se calcula según:

$$C_{ef} = 0,5 \times (2.66m \times 0,7) + (2.66m \times 0,3) = 1,76m$$

(6 puntos parciales por calcular la concentración efectiva de partículas en solución)

Con la concentración efectiva calculada, podemos calcular el punto de fusión de la solución:

$$T_f^* - T_f = K_f \times C_{ef}$$

$$8^\circ\text{C} - T_f = (1,413^\circ\text{C.kg.mol}^{-1}) \times (1,76 \text{ mol.kg}^{-1})$$

$$T_f = 5,56^\circ\text{C}$$

(3 puntos por calcular el descenso crioscópico correctamente)

12 puntos totales

- (b) Indica las interacciones intermoleculares de tipo fenol-fenol y fenol-bromoformo que esperarías estén presentes en la solución. ¿Qué tipo de interacciones intermoleculares dan origen a las formas diméricas del fenol en estos sistemas?

Interacciones Fenol-Fenol: Dispersivas (VdW), Dipolo-Dipolo, Puentes de Hidrógeno

Interacciones Fenol-Bromoformo: Dispersivas (VdW), Dipolo-Dipolo

(6 puntos totales)

- (c) ¿En cuál de los solventes que se presentan a continuación crees que el fenol podría disolverse de tal modo que en la solución el mismo se presente fundamentalmente como monómero? Metanol, Tetracloruro de Carbono, o Hexano.

La fuerza impulsora para que el fenol se agrupe en forma de dímeros es la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de fenol. De ese modo, para generar que el fenol se disuelva sin agruparse, debo emplear un solvente que pueda competir con dichas interacciones.

En la lista presentada, el MeOH es el candidato natural para conseguir esto, ya que dicha molécula presenta un grupo -OH el cual puede interactuar por puente de hidrógeno con las moléculas de fenol, generando interacciones soluto-solvente muy fuertes que competirán con las interacciones soluto-soluto que promueven la formación del dímero. **7 puntos totales**

Datos: $K_f(\text{CHBr}_3) = 1,413^\circ\text{C kg mol}^{-1}$; $T_f^*(\text{CHBr}_3) = 8,0^\circ\text{C}$; $\Delta T = K_f \times C$