



NIVEL 2

Ejercicio 1 (35 Puntos)

Justifique los siguientes hechos clara y brevemente, planteando reacciones químicas correctamente balanceadas cuando corresponda:

- a) Las siguientes especies se encuentran ordenadas según su radio creciente: $F < F^- < Cl^-$

Podemos justificar este orden analizando las especies de a pares. Por un lado, el anión fluoruro tendrá un mayor radio que el átomo de flúor, debido a que el electrón adicional disminuye la carga nuclear efectiva percibida por todos los electrones y aumentan las repulsiones interelectrónicas, lo cual produce una expansión de la nube electrónica de la especie. Por otro lado, el anión cloruro presentará un mayor radio que el anión fluoruro debido a que se encuentra debajo en el grupo de los halógenos - es decir, pertenece a un período mayor. Por lo tanto, sus electrones de valencia se encuentran en orbitales más externos, lo que implica un mayor radio. **7 puntos totales.**

- b) La energía de ionización de los metales alcalinotérreos (grupo del berilio) disminuye al bajar en el grupo.

Al bajar en el grupo, los orbitales que contienen a los electrones de valencia se hacen cada vez más externos, por lo que se requerirá menos energía para sustraerlos y ionizar al elemento. **7 puntos totales.**

- c) Cuando 0,015 moles de H_2O_2 se descomponen completamente formando agua y oxígeno gaseoso, se obtienen 183 mL de gas medidos a $25^\circ C$ y 1 atm.

Teniendo en cuenta la descomposición de agua oxigenada:



(3 puntos parciales por escribir y balancear correctamente la ecuación).

Se espera que se produzcan $7,5 \times 10^{-3}$ mol de $O_2(g)$ Medidos a $25^\circ C$ y 1 atm, utilizando gases ideales, estos equivalen a 183 mL de gas (empleando $p.V=nRT$).

(4 puntos parciales. Si realiza bien el cálculo utilizando una ecuación química incorrecta, dar todo el puntaje. Si usa la ecuación de gases ideales usando los moles de H_2O_2 , restar 2 puntos. Si a partir de la



ecuación vincula mal los moles de H_2O_2 con los de O_2 pero utiliza bien la ecuación de gases ideales, restar 1 punto.) 7 puntos totales.

- d) El punto de ebullición del agua es considerablemente mayor al de las otras especies de fórmula H_2X del grupo ($X = S, Se, Te$).

Esto puede justificarse comparando el tipo de interacciones intermoleculares presentes en cada caso. Todos los hidruros presentan interacciones de Van der Waals, y como son moléculas polares, también interacciones de tipo dipolo-dipolo. Sin embargo, sólo en el agua se encuentran también presentes interacciones tipo puente de hidrógeno, lo cual aumenta la magnitud total de las fuerzas intermoleculares resultando en un punto de ebullición mucho mayor. 7 puntos totales.

- e) Aunque la polaridad de los enlaces $H-X$ aumenta en el orden $X = I < Br < Cl$, el punto de ebullición de dichos hidrácidos aumenta según: $HCl < HBr < HI$.

Los hidrácidos mencionados son moléculas polares, que presentan interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo permanente y dipolo inducido (Van der Waals). El punto de ebullición observado dependerá de la magnitud total de las interacciones intermoleculares entre las mismas. Al aumentar la polaridad de las moléculas, se espera un aumento de la intensidad de las interacciones dipolo-dipolo (en este caso, $HI_{\text{dipolo-dipolo}} < HBr_{\text{dipolo-dipolo}} < HCl_{\text{dipolo-dipolo}}$). Por otro lado, la magnitud de las interacciones de tipo Van der Waals aumenta con el tamaño de la nube electrónica de las sustancias (en este caso, $HCl_{\text{vdw}} < HBr_{\text{vdw}} < HI_{\text{vdw}}$). Los puntos de ebullición aumentan según este último orden, dado que las contribuciones por interacciones de Van der Waals producen una mayor interacción atractiva total. 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) HNO_3 , empleando estructuras de Lewis.



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



5 puntos totales

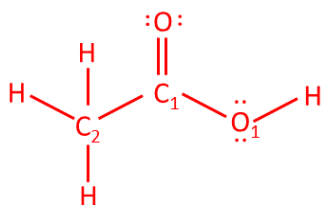
b) SNO^- , empleando estructuras de Lewis.



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

5 puntos totales

c) Ácido etanoico empleando teoría de enlace de valencia.



(dar 3 puntos parciales por describir bien la estructura).

En esta estructura, los carbonos y el oxígeno O_1 hibridizan y lo hacen según: C_1 , es sp^2 y tanto O_1 como C_2 son sp^3 . *(describir bien la hibridización de los átomos: 3 puntos parciales, 1 por cada átomo).*

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

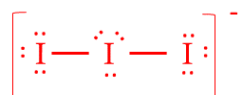
- Los enlaces C-H son del tipo σ (sp^3 -s) en todos los casos. Hay 3 enlaces en total de este tipo.
- El enlace $\text{C}_1\text{-C}_2$ es de tipo σ (sp^3 - sp^2).
- El enlace $\text{C}_1=\text{O}$ es doble y tiene dos componentes: σ (sp^2 -p) y π (p-p). Hay sólo un enlace de este tipo.
- El enlace $\text{C}_1\text{-O}_1$ es de tipo σ (sp^2 - sp^3).
- El enlace O-H es de tipo σ (sp^3 -s).

(describir bien los enlaces: 5 puntos parciales en total, 1 por tipo de enlace)

11 puntos totales

d) I_3^- empleando estructuras de Lewis y teoría del enlace de valencia.

En primer lugar, planteamos la estructura de Lewis teniendo en cuenta que el I puede expandir el octeto:



(plantear bien la estructura: 5 puntos parciales)



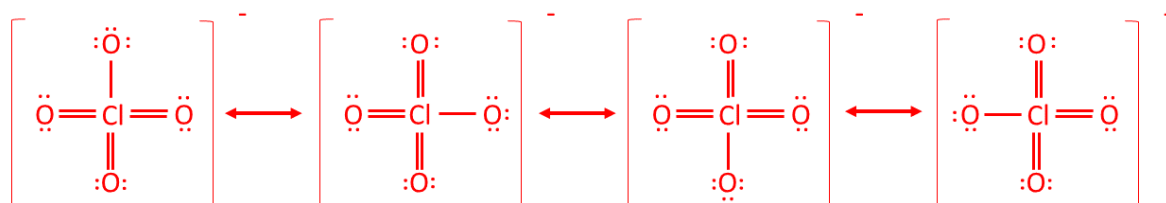
En torno al I central, la geometría electrónica será una bipirámide trigonal. Por lo tanto, la hibridación del I será sp^3d . Los enlaces I-I entonces son de tipo σ (sp^3d-p).

(Describir bien la geometría y la hibridación: 2 puntos parciales. Describir bien los enlaces: 2 puntos parciales).

9 puntos totales

e) ClO_4^- empleando estructuras de Lewis y teoría del enlace de valencia.

En primer lugar, planteamos la estructura de Lewis teniendo en cuenta que el Cl puede expandir el octeto:



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

En esta estructura, la carga formal negativa queda sobre un átomo de oxígeno, que es más electronegativo que el Cl.

Nota: Podrían haber seguido hasta que la carga formal del Cl iguale a la carga de la especie. En este caso queda sólo una estructura, asignar 2 puntos. Si las incluyen junto con la correcta, dar todo el puntaje.

Alrededor del Cl, la geometría electrónica y molecular será tetraédrica, por lo tanto, el Cl hibridiza sp^3 .

- El enlace Cl-O simple consiste en un enlace σ (sp^3-p).
- Los enlaces Cl-O dobles, están formados cada uno por un enlace de tipo σ (sp^3-p) y 1 enlace de tipo π ($d-p$). *(Describir bien la geometría y el esquema de hibridación: 2 puntos parciales. Describir bien los enlaces: 3 puntos parciales, 1 por enlace)*

10 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)



Se disuelven 1,255 g de una sustancia en 50 g de ciclohexano. Teniendo en cuenta que dicha solución ($\delta = 0,781 \text{ g/mL}$) funde a $2,8^\circ\text{C}$, calcule:

- a) La concentración de la solución, expresada en % m/V.

Para expresar en % m/V necesitamos saber cuántos gramos de soluto se encuentran por 100 mL de solución. Tenemos como dato la masa del soluto, la masa del solvente y la densidad de la solución.

$$m_{\text{ST}} = 1,255 \text{ g}$$

$$m_{\text{SC}} = m_{\text{ST}} + m_{\text{SV}} = 1,255 \text{ g} + 50,00 \text{ g} = 51,255 \text{ g}$$

(2 puntos parciales por calcular bien la masa de la solución)

$$V_{\text{SC}} = m_{\text{SC}} / \delta_{\text{SC}} = 51,255 \text{ g} / (0,781 \text{ g/mL}) = 65,63 \text{ mL}$$

(1 punto parcial por calcular correctamente el volumen de la solución)

$$\% \text{ m/V} = 1,255 \times 100 / 65,63 = 1,91\% \text{ m/V}$$

(1 puntos parciales por expresar bien el % m/V)

4 puntos totales

- b) La masa molar de la sustancia.

$$T_f^* - T_f = 6,6^\circ\text{C} - 2,8^\circ\text{C} = 3,8^\circ\text{C}$$

Como $\Delta T_f = K_c \times m$, entonces:

$$m = 3,8^\circ\text{C} / (20,8^\circ\text{C kg mol}^{-1}) = 0,183 \text{ m}$$

(2 puntos parciales por calcular la molalidad de la solución)

O sea, hay 0,183 mol de soluto por cada kg de solvente.

Como hay 1,255 g soluto por cada 50,00 g de solvente, por cada kg de solvente habrá:

$$1,255 \text{ g}_{\text{ST}} \times 1000 \text{ g}_{\text{SV}} / 50,00 \text{ g}_{\text{SV}} = 25,2 \text{ g}_{\text{ST}}$$

Entonces la masa molar de la sustancia es: $M_r = 25,1 \text{ g}_{\text{ST}} / 0,183 \text{ mol}_{\text{ST}} = 137 \text{ g/mol}$.

(2 puntos parciales por calcular bien la masa molar del compuesto)

4 puntos totales

- c) La fórmula molecular de la sustancia disuelta, teniendo en cuenta que su composición en % m/m es la siguiente: **C:** 61,3%, **H:** 5,1%, **N:** 10,2 %, **O:** 23,4 %. *Nota: si no pudo realizar el ítem b), considere que la masa molar del soluto es de 137 g/mol.*



El % m/m corresponde a los g correspondientes a cada elemento por cada 100 g de sustancia. Por mol de compuesto se tiene que:

$$\% X = \text{mol de átomos de X por mol de sustancia} \times \text{masa molar de X} \times 100 / M_r \text{ del compuesto}$$

Entonces,

$$\text{mol átomos de X por mol de sustancia} = \% X \times M_r \text{ del compuesto} / (\text{masa molar de X} \times 100)$$

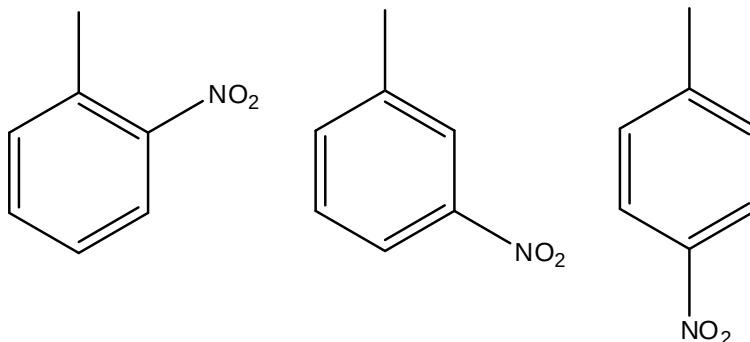
- C: mol átomos de C por mol de sustancia = $61,3 \times 137 \text{ g/mol} / (12 \text{ g/mol} \times 100) = 7$
- H: mol átomos de H por mol de sustancia = $5,1 \times 137 \text{ g/mol} / (1 \text{ g/mol} \times 100) = 7$
- N: mol átomos de N por mol de sustancia = $10,2 \times 137 \text{ g/mol} / (14 \text{ g/mol} \times 100) = 1$
- O: mol átomos de O por mol de sustancia = $23,4 \times 137 \text{ g/mol} / (16 \text{ g/mol} \times 100) = 2$

Fórmula molecular de la sustancia: $C_7H_7NO_2$.

5 puntos totales. (1 punto parcial por cada cálculo y 1 por la fórmula molecular correcta).

- d) Dibuja una molécula orgánica compatible con la masa molar hallada en el ítem c), y nómbrala. *Nota: Si no pudiste calcular el ítem c), considera que la fórmula del compuesto es $C_6H_4N_2O_4$.*

Un compuesto compatible con la fórmula hallada ($C_7H_7NO_2$) es algún nitro-tolueno. La fórmula de los tres isómeros (orto-, meta- y para-nitrotolueno) se presentan a continuación:



No es necesario que los estudiantes dibujen las tres estructuras, con que armen una obtendrán todos los puntos. En cuanto a nombrar el compuesto, pueden o bien llamarlo nitro-tolueno ó metil-nitro-benceno (agregando el prefijo orto-, meta-, o para-). Ambas formas estarán correctas. Si usan la fórmula dada por la Nota del enunciado, deberán dibujar a algún dinitro-benceno.

3 puntos totales (2 puntos la estructura y 1 punto nombrar el compuesto).

- e) La presión de vapor de la solución. *Nota: si no pudo realizar el ítem b), considere que la masa molar del soluto es de 137 g/mol.*

$$p^* - p = x_{ST} \times p^*$$

$$x_{ST} = n_{ST} / n_{TOTALES}$$

En 51,255 g de solución hay 1,255 g soluto = $9,16 \times 10^{-3}$ mol de soluto



(1 punto parcial por calcular bien los moles de soluto. No penalizar si se arrastra error del ítem anterior).

y hay 50,00 g de solvente. El ciclohexano tiene fórmula C_6H_{12} , o sea que su $M_r = 84$ g/mol.

(2 puntos parciales por calcular bien la fórmula y el M_r del ciclohexano).

Esa masa corresponde a $50,00 \text{ g}_{SV} / (84 \text{ g/mol}) = 0,595 \text{ mol}$

Entonces:

$$x_{ST} = 9,16 \times 10^{-3} / (9,16 \times 10^{-3} + 0,595) = 0,015$$

(1 puntos parciales por calcular bien los moles de ciclohexano y la fracción molar de soluto)

$$p = 78 \text{ mmHg} - 0,015 \times 78 \text{ mmHg} = 76,83 \text{ mmHg}$$

(1 punto parcial por calcular bien la presión de vapor).

5 puntos totales

- f) La presión osmótica de la solución a 30°C . *Nota: si no pudo realizar los ítems a) y/o b), considere que la solución es 2,00 % m/V y que la masa molar del soluto es de 137 g/mol.*

$\pi = MRT$ donde M es la molaridad de la solución.

La solución es 1,91 % m/V, o sea que hay 1,91 g_{ST} en 100 mL de solución, es decir, habría 19,1 g_{ST} en 1000 mL de solución.

Esa masa corresponde a $19,1 \text{ g} / (137 \text{ g/mol}) = 0,139 \text{ mol}_{ST}$, o sea que la solución es 0,139 M.

(2 puntos parciales por calcular bien la molaridad de la solución a partir del % m/V y el M_r del soluto, sean los exactos o los dados en el enunciado).

$$T (\text{K}) = 273 \text{ K} + 30 \text{ K} = 303 \text{ K}$$

$$\pi = 0,139 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303 \text{ K} = 3,45 \text{ atm}$$

(2 puntos parciales por calcular bien la presión osmótica).

4 puntos totales

Si se utiliza el % m/V y el M_r del enunciado

Hay 2,00 g_{ST} en 100 mL de solución, es decir, habría 20,0 g_{ST} en 1000 mL de solución.

Esa masa corresponde a $20,0 \text{ g} / (137 \text{ g/mol}) = 0,146 \text{ mol}_{ST}$, o sea que la solución es 0,146 M.

$$\pi = 0,146 \text{ mol dm}^{-3} \times 0,082 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 303 \text{ K} = 3,63 \text{ atm}$$

Datos del ciclohexano: $T_f = 6,6^\circ\text{C}$; $K_c = 20,8^\circ\text{C kg mol}^{-1}$, $p^* = 78 \text{ mmHg}$