

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
5 DE OCTUBRE DE 2016
CERTAMEN ZONAL-NIVEL 1

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. El litio es un metal blando de color plateado que posee una densidad extremadamente baja. Al igual que otros metales alcalinos, el litio puro es altamente inflamable y ligeramente explosivo cuando se expone al aire o al agua. Por este motivo, en la naturaleza no se lo encuentra libre como metal. Uno de los compuestos más importantes es el óxido de litio, Li_2O , ampliamente utilizado en la fabricación de esmaltes cerámicos.

26 puntos totales

- (a) Calcula la entalpía de la reacción de formación de óxido de litio: $2 \text{Li(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \rightarrow \text{Li}_2\text{O (s)}$

Datos:

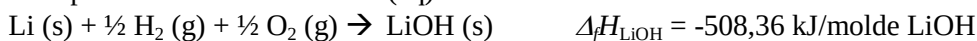
Entalpía de la siguiente reacción a 298 K:



Entalpía de formación de $\text{H}_2\text{O (l)}$ a 298 K:



Entalpía de formación de LiOH (aq) a 298 K:



Puntaje parcial: 12 puntos

$$\Delta_r H = 2 \Delta_f H_{\text{LiOH(aq)}} - \Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O(s)}} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(l)}}$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O(s)}} = 2 \Delta_f H_{\text{LiOH(aq)}} - \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(l)}} - \Delta_r H$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O(s)}} = 2 \left(-508,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-285,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - (-131,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$\Delta_f H_{\text{Li}_2\text{O(s)}} = -599,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

- (b) La entalpía de formación de óxido de litio también puede medirse experimentalmente, haciendo reaccionar Li (s) con cantidad suficiente de oxígeno en un pequeño recipiente colocado en un baño



de agua. Calcula por este método la entalpía de formación de óxido de litio, a partir de los datos del experimento:

- Temperatura inicial del agua del baño y del recipiente: 23,55 °C
- Temperatura final del agua del baño y del recipiente: 26,83 °C
- Capacidad calorífica del recipiente: 1,38J g⁻¹ °C⁻¹
- Masa del recipiente: 20,15 g
- Capacidad calorífica del agua: 4,18J g⁻¹ °C⁻¹
- Masa de agua en el baño: 500,0 g
- Masa de litio metálico: 161,4 mg

Puntaje parcial: **14 puntos**

$$\Delta_r H = \Delta_f H_{Li_2O(s)}$$

$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = -\Delta T (Cp_{H_2O} m_{H_2O} + Cp_{Recipiente} m_{Recipiente}) \frac{6939 \text{ mg}_{Li}}{\text{mol}_{Li}} \frac{2 \text{ mol}_{Li}}{\text{mol}_{Li_2O}} \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = \frac{-(26,83^\circ\text{C} - 23,55^\circ\text{C})}{161,4 \text{ mg}_{Li}} \left(4,18 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} 500\text{g} + 1,38 \frac{\text{J}}{\text{g}^\circ\text{C}} 20,15\text{g} \right) \frac{6939 \text{ mg}_{Li}}{\text{mol}_{Li}} \frac{2 \text{ mol}_{Li}}{\text{mol}_{Li_2O}} \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}}$$

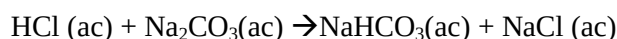
$$\Delta_f H_{Li_2O(s)} = -597,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

EJERCICIO 2. Se quiere valorar (conocer la concentración exacta) de una solución de HCl que fue preparada disolviendo 5,00 mL de solución concentrada de HCl en agua hasta enrasar un matraz de 250 mL.

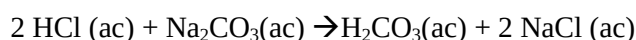
Para ello se pesa una cantidad de carbonato de sodio, Na₂CO₃, en un recipiente adecuado, se agrega un indicador (que permite visualizar el punto en el cual la reacción de neutralización se completa) y se agrega gota a gota la solución de HCl hasta observar un cambio de color en el indicador.

El punto final detectado en la neutralización depende del indicador utilizado.

En el caso de utilizar *Fenolftaleína* como indicador, la reacción de neutralización es la siguiente:



En el caso de utilizar *Naranja de metilo* como indicador, la reacción de neutralización es la siguiente:



26 puntos totales

- (a) Este procedimiento se realiza dos veces, empleando los distintos indicadores. Calcula la concentración exacta de la solución de HCl a partir de los datos de las titulaciones resumidos en el siguiente cuadro:

Titulación N°	Indicador	Masa de Na ₂ CO ₃	Volumen de solución de HCl
1	Fenolftaleína	543,4 mg	22,00 mL
2	Naranja de metilo	227,2 mg	18,40 mL



Puntaje parcial: **14 puntos**

$$[HCl]_1 = \frac{543,4 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3}{22,00 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{105.990 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,233 \text{ M}$$

$$[HCl]_2 = \frac{227,2 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3}{18,40 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{105.990 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,233 \text{ M}$$

Rta: Partiendo de ambos conjuntos de datos, la concentración de HCl es 0,233 M. Considerar el total del puntaje cuando el estudiante calcula ambos valores. Si utiliza solamente una de las titulaciones para el cálculo del resultado, descontar 5 puntos.

- (b) Sabiendo que la densidad de la solución concentrada de HCl empleada para preparar el HCl diluido es $1,18 \text{ g/cm}^3$, calcula su concentración expresada como % p/p. *Nota: si no pudiste resolver el ítem a supón que la concentración de la solución de HCl diluido es 0,20 M.*

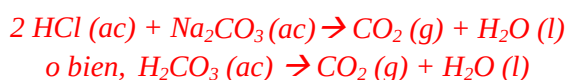
Puntaje parcial: **9 puntos**

$$\text{Conc. HCl (c)} = \frac{0,233 \text{ moles HCl}}{1000 \text{ mL}_{\text{sc}}} \cdot \frac{250 \text{ mL}_{\text{sc}}}{5 \text{ mL}_{\text{HCl(c)}}} \cdot \frac{1 \text{ mL}_{\text{HCl(c)}}}{1,18 \text{ g HCl(c)}} \cdot \frac{36,46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \cdot 100 \% \text{ p/p}$$

$$\text{Conc. HCl (c)} = 36,0 \% \text{ p/p}$$

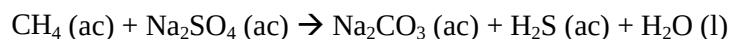
- (c) Durante la reacción de neutralización se observa la formación de burbujas. ¿A qué reacción química puede atribuirse la formación de un producto gaseoso? Escribe una ecuación química que represente dicho proceso.

Puntaje parcial: **3 puntos** (descontar 2 puntos si no se aclaran los estados de agregación)



EJERCICIO 3. La mayor extinción ocurrida en la Tierra sucedió hace aproximadamente 250 millones de años. Desaparecieron aproximadamente el 95 % de las especies marinas y el 70 % de las especies de vertebrados terrestres.

Una de las hipótesis que podría explicar esta catástrofe natural involucra la liberación de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en los océanos, generado por ciertas bacterias anaeróbicas. Este proceso puede representarse mediante la siguiente ecuación química:



Nota: Si bien tanto el metano como el sulfuro de hidrógeno son gases en condiciones normales de presión y temperatura, en pequeñas concentraciones pueden encontrarse disueltos en agua.

Si se produce una cantidad suficiente de H_2S , éste sube a la atmósfera. Así, los niveles de H_2S , tóxico para la mayoría de los seres vivos, aumentarían drásticamente en unos pocos cientos de años.

32 puntos totales



- (a) Supón por un momento que existe una fuente ilimitada de metano. Sabiendo que la concentración de sulfato de sodio en el agua de mares y océanos es 0,028 M, calcula la cantidad de H_2S que puede producirse, expresándolo como gramos de H_2S por litro de agua.

Puntaje parcial: 4 puntos

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = \frac{0,028 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \frac{34,08 \text{ g H}_2\text{S}}{1 \text{ mol H}_2\text{S}}$$

$$\text{cantidad H}_2\text{S (producida) / Litro} = 0,954 \text{ g}$$

- (b) La concentración promedio de metano disuelto en agua es $3,44 \mu\text{moles/m}^3$. Sabiendo que $1 \mu\text{mol}$ equivale a 10^{-6} moles y que 1 litro equivale a 1 dm^3 , calcula la concentración de metano disuelto expresada como moles. L^{-1} .

Puntaje parcial: 6 puntos

$$\text{Conc. CH}_4 = \frac{3,44 \mu\text{mol CH}_4}{1 \text{ m}^3} \frac{1 \text{ mol}}{10^{-6} \mu\text{mol}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}$$

$$\text{Conc. CH}_4 = 3,44 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

- (c) Vuelve a calcular la concentración de H_2S en moles. L^{-1} generado en el agua, teniendo en cuenta la concentración de sulfatos 0,028 M y la concentración real de metano disuelto (calculada en el ítem b). Nota: si no pudiste calcular la concentración de CH_4 disuelto, considera que es $4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.

Puntaje parcial: 3 puntos

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = 3,44 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol CH}_4}{\text{L}} \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{1 \text{ mol CH}_4}$$

$$\text{Conc. H}_2\text{S (producida)} = 3,44 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Nota: El concepto importante aquí es el de reactivo limitante (metano).

- (d) Para especies que se encuentran en muy baja concentración, como por ejemplo el H_2S en aire, se utiliza como unidad de medida la "parte por millón" o ppm. En nuestro caso, 1 ppm de H_2S es equivalente a una concentración de H_2S de 1 g en 1.000.000 g de aire.

Sabiendo que la concentración letal de H_2S (g) en la atmósfera es de 500 ppm y suponiendo que el aire limpio está formado por 80% N_2 y 20% O_2 (en moles), calcula cuál sería el porcentaje (en moles) de H_2S (g) que corresponde a esta concentración letal (500 ppm). Considera que la atmósfera contaminada está compuesta exclusivamente por N_2 , O_2 y H_2S y que su presión total es 1,00 atm.

Puntaje parcial: 8 puntos

$$\% \text{ H}_2\text{S} = \frac{\frac{500 \text{ g H}_2\text{S}}{34,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{999.500 \text{ g aire limpio}}{0,2 \cdot 32,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,8 \cdot 28,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{500 \text{ g H}_2\text{S}}{34,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \cdot 100 \%$$



$$\% \text{H}_2\text{S} = 0,042 \%$$

- (e) A partir de lo calculado en el ítem d, calcula la presión (expresada en atmósferas) que deberá alcanzar el H_2S (g) para resultar letal (es decir, llegar a una concentración de 500 ppm).

Nota: Si no pudiste calcular el $\% \text{H}_2\text{S}$ (g) en la atmósfera que corresponde a 500 ppm, considera que es 0,05 %.

Puntaje parcial: **4 puntos**

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{0,042 \%}{100 \%} \cdot 1,00 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

- (f) Parte del H_2S se encontrará disuelto en agua y otra parte será liberado a la atmósfera. La cantidad de H_2S disuelta en agua está relacionada con la presión del H_2S gaseoso en la atmósfera a partir de la denominada “constante de Henry” para este gas en agua, la cual relaciona la concentración del gas disuelto en el agua (C_{ac}) y la presión parcial del gas en el ambiente (p):

$$K_{\text{Henry}, \text{H}_2\text{S}} = \frac{C_{ac}}{p}$$

$$K_{\text{Henry}, \text{H}_2\text{S}} = 0,087 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$$

A partir de estos datos, calcula la concentración de H_2S que debería haber disuelta en el agua para que se alcance una concentración letal en la atmósfera.

Nota: Si no pudiste calcular la presión que debe alcanzar el H_2S en la atmósfera para resultar letal, considera que es $6 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

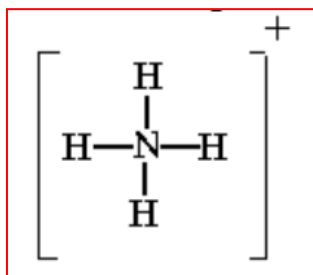
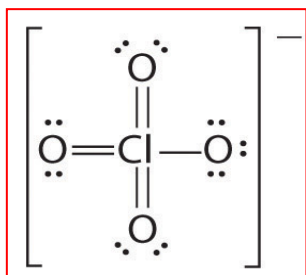
Puntaje parcial: **7 puntos**

$$\text{H}_2\text{S}_{(ac)} = 0,087 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

$$C_{ac, \text{H}_2\text{S}} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

EJERCICIO 4. 16 puntos totales

Escribe una estructura de Lewis aceptable para cada una de estas especies: ClO_4^- (anión perclorato) y NH_4^+ (catión amonio). Puntaje parcial: **5 puntos** por cada estructura.





Predice la geometría molecular de cada una de las especies del ítem **a** en base a la Teoría de Repulsión Entre Pares de Electrones de Valencia (TREPEV). **Puntaje parcial: 3 puntos por cada geometría.**

Geometría ClO_4^- : tetraédrica; Geometría NH_4^+ : tetraédrica.

DATOS $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$