

26ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
 5 DE OCTUBRE DE 2016
 RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL - NIVEL 2

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. (40 Puntos Totales)

Hacia fines de 1920 la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de hidrocarburos sustituidos total o parcialmente por átomos de flúor y cloro. Genéricamente denominados como “clorofluorocarbonos”, estos compuestos fueron conocidos también, a partir de su nombre comercial, como “freones”. Inicialmente fueron considerados entre los productos más extraordinarios que haya inventado el hombre: sus propiedades físicas les confieren excelentes propiedades refrigerantes dado que son fácilmente licuables a temperaturas ordinarias. Asimismo, son no inflamables, no tóxicos y químicamente inertes.

- (a) Indica las interacciones intermoleculares que esperas que presente un sistema líquido formado por moléculas del freón CCl_2F_2 . ¿Qué tipo de interacciones serán las predominantes en este sistema?

Los enlaces C-Cl y C-F están polarizados debido a que los halógenos son más electronegativos que el carbono, por lo que se esperan interacciones dipolares presentes en el sistema (dipolo-dipolo). Por otro lado, las interacciones de Van der Waals serán apreciables debido a la elevada polarizabilidad del cloro, y de hecho serán las interacciones principales del sistema. (7 puntos. 4 puntos notar que las interacciones predominantes serán las dispersivas (London, VdW), y 3 puntos analizar todas las interacciones presentes)

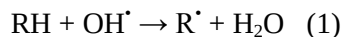
- (b) ¿Qué cantidad de CCl_2F_2 debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a 20°C ?
 Datos: $C_p(\text{H}_2\text{O}, l) = 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6,02 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{CCl}_2\text{F}_2} \Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) &= -n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) \quad (5 \text{ puntos}) \\
 m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} &= \frac{-n_{\text{H}_2\text{O}} C_p(\text{H}_2\text{O}, l) \Delta T + n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{fusion}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K})}{\Delta H_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2)} \cdot Mr_{\text{CCl}_2\text{F}_2} = \\
 &= \left[\frac{(180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 4,184 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \cdot (20\text{K}) + (180 \text{ g} / 18(\text{g} / \text{mol})) \cdot 6020 \text{ J} / \text{mol}}{34700 \text{ J} / \text{mol}} \right] \cdot 120,91(\text{g} / \text{mol}) \\
 m_{\text{CCl}_2\text{F}_2} &= 212,7 \text{ g}
 \end{aligned}$$

(10 puntos) Si calculan la cantidad en moles otorgar todo el puntaje.

(15 Puntos totales)

Casi la totalidad de los contaminantes gaseosos son oxidados rápidamente en la troposfera por los radicales $\text{OH}^\bullet$. Este es el caso de la mayoría de los hidrocarburos, RH , para los cuales la constante de velocidad de la reacción (cuya ley de velocidad no depende de las concentraciones de productos):



tiene un alto valor promedio aún a bajas temperaturas en la tropósfera. El proceso de oxidación descrito por la ecuación (1) obedece una ley experimental de velocidad de orden 1 en cada uno de los reactivos, y orden 2 global.

- (c) Para una concentración constante de radicales $\text{OH}^\bullet$. La constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media de RH .

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{\ln 2}{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 17328,6 \text{ s} = 4,8 \text{ h} \quad (5 \text{ puntos})$$

Cero puntos si utiliza la ecuación de orden 2 para calcular el tiempo de vida media.

- (d) Si se realiza un experimento análogo al descrito en el ítem (c) pero en condiciones tales que la concentración de radicales $\text{OH}^\bullet$ se duplica, ¿cambiará el tiempo de vida media de la especie RH ? Justifica claramente tu respuesta.

Como la reacción es de orden 1 en $\text{OH}^\bullet$, si se mantiene la concentración de $\text{OH}^\bullet$ constante pero se duplica su valor, la constante medida para el decaimiento de RH será el doble, por lo que el tiempo de vida media caerá a la mitad. (5 puntos)

- (e) La energía de activación de la reacción (1) vale 50 kJ mol^{-1} . Calcula la constante de velocidad de la reacción (1) a 270K en las mismas condiciones de concentración de radicales $\text{OH}^\bullet$ del inciso (c).

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

$$k_1 = k_2 \exp\left(\frac{-50.000(\text{J/mol})}{8,314 \text{ J/(K.mol)}} \left(\frac{1}{270\text{K}} - \frac{1}{250\text{K}}\right)\right) = 2,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

(8 puntos)

EJERCICIO 2. (30 Puntos Totales)

La tabla siguiente muestra la entalpía y energía de Gibbs de formación estándar de tres óxidos metálicos diferentes a 25°C:

Oxido	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
HgO(s)	-90,84	-58,55
CO(g)	-110,52	-137,15
$\text{SiO}_2\text{(s)}$	-910,94	-856,67

(a) Sin realizar ninguna cuenta, predice el signo de ΔS_f° para SiO_2 y CO .

$\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ ($\Delta S_f^\circ < 0$, disminuye el número de partículas en fase gaseosa)

$\text{C(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$ ($\Delta S_f^\circ > 0$, aumenta el número de partículas en fase gaseosa)

3 puntos parciales cada correcta, 6 puntos totales

(b) ¿A qué temperatura descompone espontáneamente en Hg y O_2 ? Supone que ΔH_f y ΔS_f no varían apreciablemente con la temperatura.

A partir de los datos de ΔH_f° y ΔG_f° puede calcularse ΔS_f° , según:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \Rightarrow \Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = \frac{-90.840 \text{ J.mol}^{-1} - (-58.550 \text{ J.mol}^{-1})}{298 \text{ K}} = -108,35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

3 puntos obtener ΔS_f°

Con el valor de ΔS_f° , y suponiendo que ΔS_f° y ΔH_f° no varían con la temperatura, se puede buscar la temperatura a partir de la cual ΔG_f cambia de signo (y se vuelve espontánea la descomposición del óxido):

$$\Delta G = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ = 0 \Rightarrow \frac{\Delta H_f^\circ}{\Delta S_f^\circ} = \frac{-90840 \text{ J.mol}^{-1}}{-108,35 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}} = 838,3 \text{ K}$$

6 puntos calcular la temperatura a la cual descompone espontáneamente. 9 puntos totales

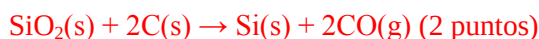
(c) Calcula la temperatura necesaria para reducir $\text{SiO}_2(\text{s})$ a Si(s) empleando carbón (C(s)), supone que se oxida únicamente a CO(g) .

Calculo ΔS_f° de los óxidos involucrados:

$$\Delta S_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = 89,36 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; \Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2, \text{g}) = \frac{\Delta H_f^\circ - \Delta G_f^\circ}{T} = -182,11 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

6 puntos calcular los ΔS_f° (3 puntos cada uno)

La reacción que busco describir es:



$$\Delta G = 2\Delta G_f(\text{CO}) - \Delta G_f(\text{SiO}_2) \quad (2 \text{ puntos})$$

Busco que $\Delta G < 0$ para que el proceso sea espontáneo, por lo que:

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2 \times (\Delta H_f^\circ(\text{CO}) - T\Delta S_f^\circ(\text{CO})) - (\Delta H_f^\circ(\text{SiO}_2) - T\Delta S_f^\circ(\text{SiO}_2)) < 0 \\ 2(-110520 - 89,36T) - (-910940 - (-182,11T)) &< 0 \\ T &> 1912 \text{ K} \end{aligned}$$

(5 puntos)

EJERCICIO 3. (30 Puntos Totales)

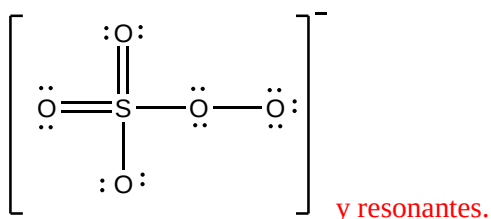
Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
1,3-propandiol	1,3-propanodiol	$[\text{O}_3\text{S}-\text{OO}]^{2-}$	PH_3	NH_3

- (a) ¿Esperas que el punto de ebullición de **2** sea mayor o menor que el del compuesto **1**? Justifica claramente tu respuesta.

Se espera que la especie **1** posea un punto de ebullición mayor a la especie **2**, debido a que si bien las interacciones dispersivas y dipolares serán similares en ambos compuestos, la presencia de grupos $-\text{OH}$ en **1** permite la formación de interacciones de tipo puente hidrógeno, que estabilizan la fase condensada. (10 Puntos)

- (b) Describe la estructura electrónica de **3** (anión peroxisulfato) en base al modelo de Lewis.



(10 Puntos totales. 5 Puntos si no dibuja las resonantes)

- (c) Sabiendo que los ángulos de enlace $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ en **4** son de 92° , describe el enlace químico en la fosfina (**4**) empleando la Teoría de Enlace de Valencia.

Si los ángulos en la fosfina son cercanos a 90° , no es necesario hibridizar el átomo de fósforo para describir el enlace químico. Los enlaces $\text{P}-\text{H}$ quedarían descritos como enlaces $\sigma(\text{p},\text{p})$, y el par libre del fósforo quedaría ubicado en el orbital $3s$. (5 Puntos)

- (d) ¿Esperas que el compuesto **5** sea una base más fuerte que **4**? Justifica claramente tu respuesta.
Ayuda: La descripción de la estructura electrónica realizada en el ítem anterior puede resultarte una buena fuente de inspiración para resolver este ítem.

En la fosfina, el par libre del P queda ubicado sobre un orbital s . Por su parte, el par libre en el N del amoníaco queda ubicado en un orbital de tipo sp^3 . Al tener cierta composición de orbitales p , los orbitales sp^3 en el NH_3 interactúan menos con el núcleo que los orbitales s y poseen una mayor direccionalidad, lo cual contribuye a aumentar su disponibilidad para dar reacciones de tipo ácido base (aceptar un protón). Todo esto conlleva a que el NH_3 sea una base y la fosfina no. (5 Puntos)