

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1 – RESPUESTAS

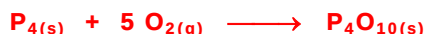
Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Aclaración: en la corrección, ningún ítem puede sumar menos de 0 puntos.

Ejercicio 1 (50 puntos)

Los *fósforos de seguridad* que utilizamos deben su nombre a que no se encienden al ser raspados contra cualquier superficie. Este tipo de fósforos fue desarrollado a mediados del siglo XIX, y la novedad consistió en incorporar la sustancia combustible (el elemento fósforo propiamente dicho) en la superficie a friccionar en vez de en la cabeza del fósforo como se hacía hasta ese momento. La composición de la cabeza del fósforo es compleja y el calor liberado se debe a numerosas reacciones químicas que ocurren en simultáneo. La fricción entre la cabeza y partículas abrasivas presentes en la banda combustible de la caja provoca que el fósforo se encienda al entrar en contacto con el oxígeno del aire.

a) Escribí la reacción de combustión del fósforo. Considerá que esta sustancia está compuesta por moléculas de fórmula P_4 y que el producto de la reacción de combustión es el sólido P_4O_{10} . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete un solo error en estados de agregación, descontar 1 punto. Si comete más de un error, descontar 2 puntos (pero no más de 2 puntos).

Si balancea para una cantidad de moles de P_4 distinta de 1, descontar 1 punto.

La energía liberada por la ignición inicial provoca la reacción entre el P_4 y el $KClO_3$, que es el principal componente de la cabeza del fósforo. Esta reacción es responsable de la mayor parte del calor proporcionado por la llama:



b) Calculá el ΔH° para la reacción anterior. Las entalpías de formación de los compuestos involucrados son $\Delta H^\circ_f (P_4O_{10}) = \Delta H^\circ_{\text{comb}} (P_4) = -2984 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KClO_3) = -391,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KCl) = -436,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta H^\circ = 3 \times \Delta H^\circ_f (P_4O_{10}) + 10 \times \Delta H^\circ_f (KCl) - 10 \Delta H^\circ_f (KClO_3) = -9405 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6 puntos

Este ítem es "todo o nada", salvo que el/la alumno/a plantee la expresión correcta y luego obtenga un número incorrecto por un error de calculadora. En ese caso, descontar 2 puntos. Para cualquier otro error de signo o de coeficiente estequiométrico, penalizar con el total de los puntos.

c) Calculá la temperatura que alcanza el aire en la llama considerando que todo el calor de la reacción entre el KClO_3 y el P_4 se transfiere al aire. El 45% (en masa) de una cabeza de fósforo de 10 mg corresponde al KClO_3 , y la reacción tiene un rendimiento del 5 %. El volumen de la llama es de 2,5 mL, y el aire está compuesto por un 79 % de N_2 y un 21 % de O_2 (en moles). La presión es 1 atm y la temperatura inicial es 25 °C. Las capacidades caloríficas de los gases involucrados son 29,1 J K⁻¹ mol⁻¹ para el N_2 y 32,1 J K⁻¹ mol⁻¹ para el O_2 . Si no pudiste resolver el ítem anterior, considerá $\Delta H^\circ = -10000 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Calor liberado por la reacción química:

$$Q = (0,45 \times 0,01 \text{ g} / 122,55 \text{ g mol}^{-1}) \times 0,05 \times (-9405000) \text{ J mol}^{-1} / 10 = -1,727 \text{ J}$$

$$\text{Moles de aire: } n_{\text{aire}} = PV/RT = (1 \text{ atm} \times 2,5 \times 10^{-3} \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) = 1,023 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Capacidad calorífica del aire: } C_{\text{aire}} = 0,79 \times 29,1 + 0,21 \times 32,1 = 29,73 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

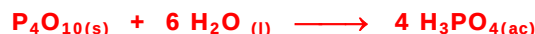
$$\text{Temperatura final del aire: } T_f = (-Q) / (n_{\text{aire}} \times C_{\text{aire}}) + T_i = 592,8 \text{ °C}$$

10 puntos

5 puntos por calcular correctamente el calor liberado por la reacción química. Matizar el puntaje descontando de a 1 punto por cada error.

5 puntos por calcular correctamente la temperatura final del aire. Si no calcula la capacidad calorífica del aire pero considera correctamente N_2 y O_2 por separado, otorgar el total del puntaje. Matizar el puntaje descontando de a 1 punto por cada error.

d) El P_4O_{10} es un óxido ácido que reacciona con agua para formar ácido fosfórico (H_3PO_4) en solución. Escribí la ecuación química que representa la reacción de un mol de P_4O_{10} con agua. No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos. La entalpía estándar de esta reacción es $\Delta H^\circ = -299,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete un solo error en estados de agregación, descontar 1 punto. Si comete más de un error, descontar 2 puntos (pero no más de 2 puntos).

Si balancea para una cantidad de moles de P_4O_{10} distinta de 1, descontar 2 puntos.

e) Escribí la reacción de formación del H_3PO_4 . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos. Considerá que la forma más estable del fósforo en condiciones normales es P_4 en estado sólido, la del H_3PO_4 es el líquido, y el hidrógeno y el oxígeno son gases diatómicos. La entalpía estándar de esta reacción es $\Delta H^\circ_f (\text{H}_3\text{PO}_{4(l)}) = -1264,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.



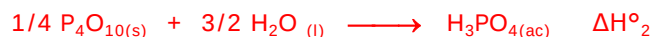
4 puntos

Si no incluye estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto.

Si comete algún error en estados de agregación, el ejercicio se considera incorrecto, ya que el enunciado dice cuáles son.

Si balancea para una cantidad de moles de H_3PO_4 distinta de 1, descontar 2 puntos.

f) Calcúlase el ΔH° de dilución del H_3PO_4 (correspondiente al proceso de obtener $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ac})}$ a partir de $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{l})}$, es decir, para la reacción: $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{l})} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ac})}$) utilizando las entalpías estándar de reacción de los ítems anteriores. La entalpía estándar de formación del agua líquida es $\Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.



$$\Delta H^\circ_r = \Delta H^\circ_1 + \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 + \Delta H^\circ_4$$

$$\Delta H^\circ_r = -\Delta H^\circ_f (\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{l})}) + 1/4 \Delta H^\circ_r (\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ac})}) + 1/4 \Delta H^\circ_f (\text{P}_4\text{O}_{10(\text{s})}) + 3/2 \Delta H^\circ_f (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})})$$

$$\Delta H^\circ_r = 1264,4 \text{ kJ mol}^{-1} + 1/4 (-299,2 \text{ kJ mol}^{-1}) + 1/4 (-2984 \text{ kJ mol}^{-1}) + 3/2 (-285,8 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta H^\circ_r = 14,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

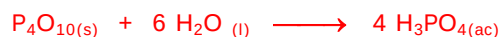
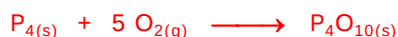
10 puntos

5 puntos por sumar reacciones correctamente para construir la reacción global.

5 puntos por calcular correctamente. Si se plantea la expresión correcta pero se obtiene un resultado final incorrecto por un error de calculadora, asignar el total del puntaje. Descontar 2 puntos por cada error de signo de ΔH° y por cada error de coeficiente estequiométrico (no descontar más de 5 puntos por estos errores).

En este ítem no penalizar si no se indican los estados de agregación.

g) Para determinar el contenido de fósforo de la banda combustible de una determinada marca, se pesaron 133,96 mg de material (conformado por P_4 y otros componentes) y se quemaron en presencia de exceso de O_2 . El producto se disolvió en agua, y la solución resultante se tituló con NaOH 0,2036 M hasta viraje del indicador fenolftaleína, consumiéndose 21,7 mL de base hasta alcanzar el punto final. Calcúlase el contenido de fósforo expresado en porcentaje en masa. Considera que en esta reacción de titulación, un mol de H_3PO_4 reacciona con dos moles de NaOH para formar Na_2HPO_4 y H_2O .



$$(21,7 \text{ mL} \times 0,2036 \text{ M}) / 1000 \text{ mL L}^{-1} = 4,418 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$



$4 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \equiv 1 \text{ mol P}_4\text{O}_{10} \equiv 1 \text{ mol P}_4 \longrightarrow 5,52 \times 10^{-4} \text{ mol P}_4 \equiv 0,0684 \text{ g} \equiv 68,4 \text{ mg} \equiv 51 \%$

12 puntos

3 puntos por calcular correctamente los moles de NaOH.

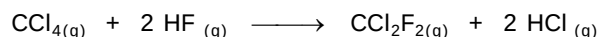
3 puntos por establecer la relación estequiométrica entre NaOH y H_3PO_4 y calcular correctamente los moles de H_3PO_4 .

3 puntos por establecer la relación estequiométrica entre H_3PO_4 y P_4 y calcular correctamente los moles de P_4 .

3 puntos por calcular correctamente la masa de P y el porcentaje en masa.

Ejercicio 2 (50 puntos)

Hacia fines de 1920, la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de compuestos de carbono, flúor y cloro, denominados genéricamente *clorofluorocarbonos* (CFCs) o *freones*. Debido a sus propiedades, fueron empleados durante mucho tiempo como fluidos refrigerantes en heladeras y otros dispositivos. Uno de los freones más comunes es el Freón – 12 (CCl_2F_2). Este compuesto puede obtenerse a partir de tetracloruro de carbono y fluoruro de hidrógeno, según la siguiente reacción:



a) Calcúlala masa de Freón – 12 que se obtendrá partiendo de 750 kg de HF y 110 m^3 de CCl_4 medidos a 5,50 atm y 115°C . Considerá que la reacción tiene un rendimiento del 95 %.

$$n(\text{CCl}_4) = PV/RT = (5,5 \text{ atm} \times 1,1 \times 10^5 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 388 \text{ K}) = 19015,6 \text{ mol}$$

$$n(\text{HF}) = 750000 \text{ g} / 20 \text{ g mol}^{-1} = 37500 \text{ mol (reactivo limitante)}$$

$$n(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{HF}) / 2 = 18750 \text{ mol}$$

$$m(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{CCl}_2\text{F}_2) \times 120,9 \text{ g mol}^{-1} = 2266,9 \text{ kg}$$

6 puntos

3 puntos por identificar correctamente el reactivo limitante. Si usa el HF sin justificar su elección, no asignar estos 3 puntos.

3 puntos por calcular correctamente la masa de producto. Si calcula correctamente en base al reactivo incorrecto, asignar estos 3 puntos.

En el interior de una heladera, el motor comprime el gas hasta licuarlo. Luego, el líquido enfriado se libera rápidamente en los conductos internos de la heladera, vaporizándose.

b) Escribí la ecuación que representa el proceso de vaporización del CCl_2F_2 . Indicá si este proceso es exotérmico o endotérmico; justificá tu respuesta.



El proceso es endotérmico porque para pasar de líquido a gas deben romperse interacciones intermoleculares, para lo cual el sistema requiere absorber calor.

5 puntos

2 puntos por escribir la ecuación correctamente.

3 puntos por indicar que es endotérmico. Si la justificación es incorrecta, asignar 0 puntos aunque indique endotérmico.

c) Calcúlá el volumen de CCl_2F_2 líquido inicialmente a $-29,8\text{ }^\circ\text{C}$ (su temperatura de ebullición en estas condiciones) que debe evaporarse para llevar 180 g de agua que se encuentra a $20\text{ }^\circ\text{C}$, hasta la temperatura final del freezer ($-20\text{ }^\circ\text{C}$). Considerá los siguientes datos: $\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7\text{ kJ mol}^{-1}$, $\delta(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 1,486\text{ g cm}^{-3}$, $\Delta H^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,0\text{ kJ mol}^{-1}$, $T^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 0\text{ }^\circ\text{C}$, y las capacidades caloríficas del agua sólida y líquida son $37,84\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ y $75,42\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ respectivamente.

Cambios de temperatura: $Q = n \times C \times \Delta T$

Cambios de fase: $Q = n \Delta H^\circ$

Calor liberado al enfriar el agua líquida = $10\text{ mol} \times 75,42\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} (0 - 20)\text{ K} = -15,084\text{ kJ}$

Calor liberado al solidificar el agua líquida = $10\text{ mol} \times (-6,0\text{ kJ mol}^{-1}) = -60\text{ kJ}$

Calor liberado al enfriar el agua sólida = $10\text{ mol} \times 37,84\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1} (-20 - 0)\text{ K} = -7,568\text{ kJ}$

Calor total absorbido por el freón = $82,652\text{ kJ} = n \Delta H^\circ_{\text{vap}} \longrightarrow n = 2,38\text{ mol} \equiv \mathbf{193,7\text{ mL}}$

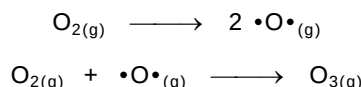
10 puntos

2 puntos por calcular correctamente cada uno de los procesos correspondientes al agua.

2 puntos por calcular correctamente el número de moles de freón (si calcula bien en base a un calor total incorrecto, asignar los 2 puntos).

2 puntos por calcular correctamente el volumen de freón (si calcula bien en base a un número de moles incorrecto, asignar los 2 puntos).

Tiempo después, se descubrió que los freones deterioran la capa de ozono. A fines de la década del 80 se estableció un plan para abandonar progresivamente el uso de los CFCs. El ozono (O_3) se forma en la estratósfera en dos etapas, por acción de la radiación ultravioleta sobre el O_2 :



En estas reacciones fotoquímicas están involucrados *radicales*, es decir, especies (atómicas o moleculares) que presentan al menos un electrón desapareado (representados cada uno por un $\cdot$).

d) Escribí la ecuación global que representa la formación de O_3 a partir de O_2 . No olvides incluir los estados de agregación de los compuestos.



4 puntos

Si no incluye estados de agregación, o comete algún error en ellos, el ejercicio se considera incorrecto.

Si balancea para una cantidad de moles distinta, pero correctamente, asignar todos los puntos.

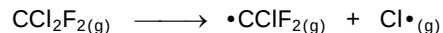
e) ¿Cuál es la configuración electrónica externa de la especie $\cdot\text{O}\cdot$?

$2s^2 2p^4$ (es un átomo de oxígeno neutro).

4 puntos

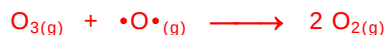
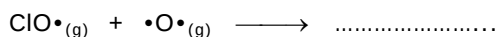
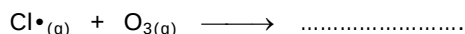
No se pide justificación de la respuesta.

Si bien los freones son químicamente inertes en condiciones normales, al migrar a la atmósfera y ser sometidos a la radiación ultravioleta sufren reacciones fotoquímicas radicalarias similares a las que conducen a la formación de ozono. Por ejemplo, el Freón – 12 reacciona según:



El átomo de $\text{Cl}\bullet$ reacciona con O_3 para formar monóxido de cloro ($\text{ClO}\bullet$); esta especie consume $\bullet\text{O}\bullet$, que es necesario para la formación del ozono. En este ciclo de dos reacciones, el $\text{Cl}\bullet$ se regenera en el segundo paso, por lo que una muy pequeña cantidad es suficiente para destruir muchas moléculas de ozono.

f) Completá las siguientes ecuaciones que representan los dos pasos del ciclo de degradación del O_3 , y escribí la reacción global del proceso. Puede resultarte de ayuda resolver el ítem g).



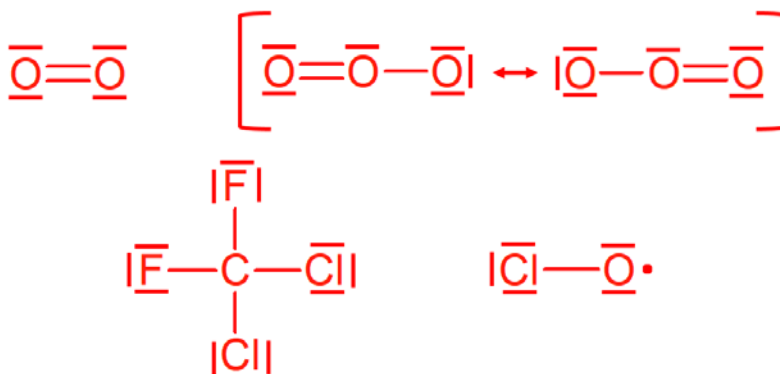
7 puntos

3 puntos por cada paso y 1 punto por la reacción global.

Si no incluye o equivoca algún/os estados de agregación, descontar 1 punto en total.

Si balancea para una cantidad de moles distinta, pero correctamente, asignar todos los puntos.

g) Representá las estructuras de Lewis del O_2 , O_3 , CCl_2F_2 y $\text{ClO}\bullet$. No olvides considerar las estructuras de resonancia cuando sea necesario.



14 puntos

3 puntos por las estructuras de Lewis de O_2 y CCl_2F_2 , y 4 puntos por las de O_3 y $\text{ClO}\bullet$. No hay otras estructuras posibles; cualquier otra se considera incorrecta, y corresponde asignar 0 puntos.

Los electrones son indistinguibles y por lo tanto se considera incorrecto utilizar distintos símbolos para representar distintos electrones. Descontar 3 puntos sobre el total del ejercicio si se distinguen electrones. En concordancia con esta idea, todos los enlaces de un par de electrones son indistinguibles entre sí. Descontar 3 puntos sobre el total del ejercicio si se postula alguna una unión dativa.

Para el caso del O_3 , si sólo muestra una estructura de resonancia, asignar la mitad del puntaje.