
29ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
23 DE SEPTIEMBRE DE 2019
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.
 $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. $0^\circ\text{C} \equiv 273 \text{ K}$.

Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

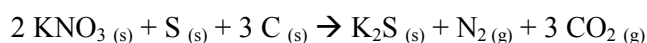
Notas de corrección:

Los puntos de los cálculos se asignan a cada cálculo individual. Si el/la estudiante realiza un cálculo correcto con un número incorrecto obtenido de un paso anterior, el cálculo se considera correcto. No penalizar dos veces por el mismo error.

En ningún caso el puntaje asignado a un ítem podrá ser menor a los 0 puntos.

Ejercicio 1 (40 puntos)

Como aprendimos en el Certamen Intercolegial, la pólvora es un explosivo que reacciona liberando grandes cantidades de energía, de acuerdo a reacciones químicas como la siguiente:



a) Calculá la variación de entalpía estándar a 25°C asociada a la reacción anterior a partir de los datos de entalpías estándar de formación de los compuestos involucrados.

Datos: $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{KNO}_3, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -494,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{K}_2\text{S}, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = -406,2 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{CO}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{S}, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ (\text{f}, \text{C}, \text{s}, 25^\circ\text{C}) = \Delta H^\circ (\text{f}, \text{N}_2, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$\Delta H^\circ (\text{r}, 25^\circ\text{C}) = 3 \times (-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-406,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - 2 \times (-494,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -597,7 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

5 puntos totales. El puntaje es todo o nada, a menos que plantee una expresión correcta (que incluya los signos) y sea evidente que comete un error sólo de cálculo. En ese caso, restar 2 puntos.

En un recipiente cerrado de hierro de 200 g de masa y 10 L de capacidad, que contiene aire (21 % O₂ y 79 % N₂ en volumen) a 1 atm de presión y 25 °C, se colocan 0,32 mol de KNO₃, 0,16 mol de S, y 0,48 mol de C, y se provoca la explosión. La presión del sistema es controlada de forma tal que en todo momento se mantiene igual a 1 atm.

b) ¿Se trata de una reacción endotérmica o exotérmica? Calculá el calor intercambiado por la reacción química en este experimento.

Nota: si no pudiste resolver el ítem (a), considerá que $\Delta H^\circ (r, 25\text{ }^\circ\text{C}) = -597,7\text{ kJ mol}^{-1}$.

La reacción es exotérmica. 2 puntos.

$Q = 0,16\text{ mol} \times (-597,7\text{ kJ mol}^{-1}) = -95,63\text{ kJ}$. 3 puntos.

5 puntos totales. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

c) Calculá la temperatura final que alcanzará el recipiente y los gases en su interior luego de la explosión a partir de los datos de las capacidades caloríficas de los compuestos involucrados. Considerá que el K₂S (s) formado no intercambia calor.

Nota: si no pudiste resolver el ítem (b), considerá que $Q = -95,63\text{ kJ}$.

Datos: $C_p(\text{O}_2, g) = 29,4\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{N}_2, g) = 29,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{CO}_2, g) = 37,1\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$; $C_p(\text{Fe}, s) = 24,8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

Por gases ideales se calcula que inicialmente había en el recipiente 0,41 mol de gas, de los cuales 0,086 corresponden a O₂ y 0,324 corresponden a N₂.

Como consecuencia de la reacción química, se generan 0,16 mol de N₂ y 0,48 mol de CO₂.

Los gases contenidos en el recipiente son entonces: O₂ (0,086 mol), N₂ (0,484 mol), y CO₂ (0,48 mol).
1 punto por calcular correctamente los moles de cada gas.

Considerando que todo el calor de la reacción química se transfiere a los gases y al recipiente:

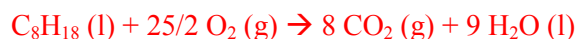
$Q = (0,086\text{ mol} \times C_p(\text{O}_2, g) \times \Delta T) + (0,484\text{ mol} \times C_p(\text{N}_2, g) \times \Delta T) + (0,48\text{ mol} \times C_p(\text{CO}_2, g) \times \Delta T) + (3,58\text{ mol} \times C_p(\text{Fe}, s) \times \Delta T)$ 2 puntos por cada especie que contemple que absorbe calor y cuyo calor intercambiado exprese correctamente.

$$95,63\text{ kJ} = (2,53\text{ J K}^{-1} + 14,01\text{ J K}^{-1} + 17,81\text{ J K}^{-1} + 88,78\text{ J K}^{-1}) \times \Delta T$$

$\rightarrow \Delta T = 776,7\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_f = 801,7\text{ }^\circ\text{C}$. 4 puntos por los cálculos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error.

15 puntos totales.

d) El combustible que se utiliza en los automóviles también es potencialmente explosivo. Consideraremos que el mismo está compuesto por el líquido n - octano (C_8H_{18}). Escribí la reacción de explosión (que es la misma que la de combustión completa) del n - octano.



5 puntos totales. Si balancea para una cantidad distinta de 1 mol de octano, restar 1 punto. Por cada estado de agregación omitido o errado, restar 1 punto. No penalizar si considera al agua como (g). Si la reacción no está bien balanceada, el ítem se considera incorrecto.

Las explosiones que estamos analizando son reacciones de “óxido - reducción”, pues en ellas se intercambian electrones. Estudiaremos estas reacciones más adelante en la Unidad 4; por el momento, sólo necesitamos saber que para ocurrir necesitan algún compuesto donante de oxígeno. En el caso de la pólvora, este papel lo desempeña el anión nitrato presente en el KNO_3 , mientras que para la explosión del n - octano se requiere del oxígeno presente en el aire. Es decir que en la pólvora el oxígeno está presente en el mismo explosivo, mientras que para el n - octano debe ser proporcionado externamente.

e) El “poder explosivo” suele expresarse como la cantidad de calor liberada por 1 kg de material. Calculá el calor liberado por kilogramo de pólvora (considerá que todos los componentes se encuentran en proporción estequiométrica) y por kilogramo de mezcla n - octano : O_2 (considerá la cantidad estequiométrica de O_2 necesaria para que reaccione todo el n - octano). ¿Cuál de los dos presenta mayor poder explosivo?

Nota: si no pudiste resolver el ítem (a), considerá que $\Delta H^\circ (r, 25^\circ C) = - 597,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá que por cada molécula de n - octano se requieren para la explosión 13 moléculas de oxígeno.

Datos: $\Delta H^\circ (\text{comb}, C_8H_{18}, l, 25^\circ C) = - 5471 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$Mr (KNO_3) = 101,11 \text{ g mol}^{-1}$$

$$Mr (C) = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$Mr (S) = 32,06 \text{ g mol}^{-1}$$

La relación molar entre estos tres componentes en la pólvora es 3 C : 2 KNO_3 : 1 S. En masa esto representa 36,03 g C : 202,22 g KNO_3 : 32,06 g S (cantidades en 270,31 g de pólvora). Por lo que en 1 kg de pólvora hay 3,70 mol de S. Multiplicando este número por $\Delta H^\circ (r, 25^\circ C) = - 597,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, se obtiene $Q (1 \text{ kg de pólvora}) = - 2211,5 \text{ kJ}$. 5 puntos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

$$Mr (C_8H_{18}) = 114,26 \text{ g mol}^{-1}$$

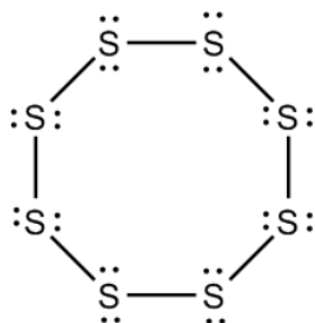
$$M_r(O_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Por estequiometría, se requieren $25/2$ mol de O_2 por mol de octano, esto es 400 g de O_2 cada 114,26 g de octano (514,26 g en total). Por lo que en 1 kg de combustible hay 1,94 mol de octano. Multiplicando este número por ΔH° (comb, C_8H_{18} , $25^\circ C$) = - 5471 kJ mol⁻¹, se obtiene Q (1 kg combustible) = - **10613,7 kJ**. 5 puntos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error. No penalizar si en el cálculo no contempla el signo.

10 puntos totales.

Ejercicio 2 (30 puntos)

El azufre elemental que hemos representado hasta ahora como S (s), es en realidad un sólido formado por moléculas cíclicas de ciclooctaazufre (S_8). En la siguiente figura se muestra la estructura de Lewis de este compuesto.



a) ¿Cuáles son las geometrías electrónica y molecular locales alrededor de cada átomo de azufre?

Geometría electrónica: tetraédrica.

Geometría molecular: angular.

4 puntos totales. 2 puntos por cada geometría correcta.

b) ¿Qué tipo de interacciones creés que mantienen unidas principalmente a las moléculas de S_8 en el sólido? Marcá con una X la opción que consideres correcta (sólo hay una):

Interacciones de dispersión	Dipolo permanente – dipolo permanente	Dipolo permanente – dipolo inducido	Puente hidrógeno	Interacciones ion - ion
X				

2 puntos totales. Si marca más de una opción el ítem se considera incorrecto.

Por otro lado, el carbono existe en dos “variedades alotrópicas”. Este término hace referencia a distintas formas estructurales que puede adoptar una sustancia elemental. En el **grafito**, cada átomo de

carbono se encuentra unido por enlaces covalentes a otros tres, formando de esta manera “láminas” planas e infinitas de átomos de carbono. El sólido (por ejemplo, el grafito de la mina de un lápiz) está formado por apilamientos de estas láminas que interactúan entre sí por fuerzas intermoleculares. Por otro lado, en el **diamante** cada átomo de carbono se encuentra unido por enlaces covalentes a otros cuatro, formando una red infinita tridimensional.

c) Completá la siguiente tabla referida al número y tipo de enlaces que presenta cada uno de los átomos de carbono en cada una de las estructuras. No dejes ningún casillero vacío; si en algún caso tu respuesta es “ninguno”, colocá el número cero (0):

	Cantidad de enlaces simples	Cantidad de enlaces dobles	Cantidad de pares libres
C (grafito)	2	1	0
C (diamante)	4	0	0

6 puntos totales. 1 punto por cada número correcto. El casillero vacío se considera incorrecto.

d) ¿Cuáles son las geometrías electrónica y molecular locales alrededor de cada átomo de carbono en cada una de las estructuras?

	Geometría electrónica	Geometría molecular
C (grafito)	plana trigonal/triangular	plana trigonal/triangular
C (diamante)	tetraédrica	tetraédrica

8 puntos totales. 2 puntos por cada geometría correcta.

e) Marcá con una X en la siguiente tabla de qué tipo de sólido se trata cada compuesto:

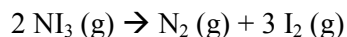
Compuesto	Sólido iónico	Sólido covalente	Sólido molecular
KNO ₃	X		
S ₈			X
C (grafito)			X
C (diamante)		X	
K ₂ S	X		

10 puntos totales. 2 puntos por cada respuesta correcta. Si en algún caso marca más de una opción, la respuesta referida a ese sólido se considera incorrecta.

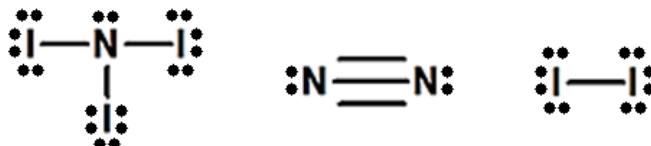
Ejercicio 3 (30 puntos)

Otro tipo de explosivos son los llamados “explosivos primarios”, que son compuestos químicos tan inestables que reaccionan explosivamente frente a casi cualquier estímulo (por ejemplo, un golpe

suave). Un ejemplo de este tipo de compuestos es el triioduro de nitrógeno, NI_3 , que reacciona para formar iodo y nitrógeno moleculares de acuerdo a la siguiente estequiometría:



A continuación se muestran las estructuras de Lewis de todos estos compuestos:



a) Estimá en base a los datos de energías de enlace proporcionados a continuación la cantidad de calor liberada por la explosión de un mol de este compuesto.

Datos de energías de enlace: $\text{N} - \text{I}$: 183 kJ mol^{-1} ; $\text{N} \equiv \text{N}$: 942 kJ mol^{-1} ; $\text{I} - \text{I}$: 148 kJ mol^{-1} .

Se rompen dos moléculas de NI_3 , lo cual corresponde a seis enlaces $\text{N} - \text{I}$. Esto tiene un costo energético de $(6 \times 183) \text{ kJ mol}^{-1} = 1098 \text{ kJ mol}^{-1}$. 2 puntos.

Se forma una molécula de N_2 y tres moléculas de I_2 , lo que corresponde a una energía de $(- 942 + 3 \times (- 148)) \text{ kJ mol}^{-1} = - 1386 \text{ kJ mol}^{-1}$. 2 puntos.

$Q = (- 1386 \text{ kJ mol}^{-1} + 1098 \text{ kJ mol}^{-1})/2 = - 144 \text{ kJ}$. 2 puntos.

6 puntos totales. No penalizar si en los dos primeros cálculos no contempla el signo pero sí lo hace correctamente en el cálculo final. No penalizar si no divide por dos el cálculo final.

b) Marcá con una X en la siguiente tabla qué tipo de interacciones presentarán entre sí las moléculas de cada uno de estos compuestos:

	Interacciones de dispersión	Dipolo permanente – dipolo permanente	Dipolo permanente – dipolo inducido	Puente hidrógeno	Interacciones ion - ion
I_2	X				
N_2	X				
NI_3	X	X	X		

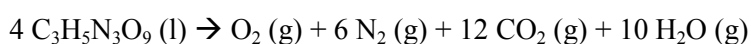
10 puntos totales. 2 puntos por cada respuesta correcta. Cada respuesta incorrecta resta 2 puntos. El puntaje no podrá ser inferior a 0 puntos.

c) ¿Por qué creés que a temperatura ambiente y presión atmosférica el I_2 es sólido mientras que el N_2 es gas?

Ambas moléculas son no polares por lo que las interacciones entre ellas serán de dispersión. Como el átomo de iodo tiene muchos más electrones que el átomo de nitrógeno, estas interacciones serán mucho más intensas para esta molécula, a tal punto que a temperatura ambiente permanecen unidas formando un sólido molecular.

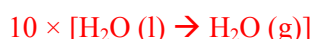
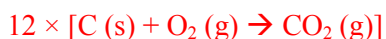
5 puntos totales. Si justifica en base a la “masa” de las moléculas, la respuesta se considera incorrecta. Si justifica en base al “tamaño” o el “volumen” de las mismas, restar 3 puntos.

Otro explosivo primario muy conocido es la nitroglicerina, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9$. Se trata de un líquido muy inestable que puede llegar a explotar ante estímulos muy suaves. Una estequiometría propuesta para su explosión es:



d) Calculá la variación de entalpía estándar asociada a esta reacción que ocurre a altas temperaturas, a partir de los datos proporcionados a continuación:

Datos: $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9, \text{l}) = -370,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{comb}, \text{C}, \text{s}) = -393,4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{f}, \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ (\text{vaporización}, \text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



La suma de estos cuatro procesos arroja la reacción global. El cálculo asociado es:

$$\Delta H^\circ (\text{r}) = -4 \times \Delta H^\circ (\text{f}, \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_9, \text{l}) + 12 \times \Delta H^\circ (\text{comb}, \text{C}, \text{s}) + 10 \times \Delta H^\circ (\text{f}, \text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 10 \times \Delta H^\circ (\text{vaporización}, \text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

$$\Delta H^\circ (\text{r}) = 1480 \text{ kJ mol}^{-1} - 4720,8 \text{ kJ mol}^{-1} - 2858 \text{ kJ mol}^{-1} + 407 \text{ kJ mol}^{-1} = -5691,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

9 puntos totales. 1,5 puntos por cada reacción bien planteada (con su correspondiente factor multiplicativo). 3 puntos por los cálculos. Matizar el puntaje restando 1 punto por cada error.

Tarea para el hogar: Googleá “azidoazida azida” e investigá las propiedades explosivas de este compuesto.