



Nota: En la última hoja del examen encontrarás un set de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles.

Ejercicio 1 (26 puntos)

Resultan inconmensurables los impactos humanitarios, ambientales y económicos que generan las guerras modernas, tanto en el largo plazo como de forma inmediata. Las guerras recientes no sólo han generado una terrible cantidad de víctimas humanas, sino también crecientes e irreversibles impactos ambientales. El fósforo blanco es una especie alotrópica común del elemento químico fósforo que ha tenido un uso militar extenso como generador de pantallas de humo: densas cortinas de humo blanco que ocultan los movimientos de las tropas. El uso de estas bombas está admitido internacionalmente para esa función, pero no para lanzarlas sobre la población civil.

El fósforo blanco (P_4) es un sólido blancuzco que arde fácilmente al contacto con el oxígeno y forma óxido de fósforo (P_4O_{10}). Este óxido se encuentra en estado sólido en condiciones ambientales y las pequeñas partículas del producto se dispersan en el aire formando una densa nube de humo:



Sin embargo, el P_4O_{10} es extremadamente higroscópico (presenta tendencia a adsorber humedad del ambiente) y en contacto con el aire forma con rapidez gotas líquidas de ácido fosfórico.

- a) Escribe la ecuación química que representa a la reacción de formación de ácido fosfórico. Indica los estados de agregación de reactivos y productos.

Además, dependiendo de la humedad relativa ambiente, el H_3PO_4 seguirá adicionando agua hasta formar gotas de ácido hidratado ($H_3PO_4 \cdot nH_2O$). De esta forma se produce un efecto altamente nocivo, ya que se deteriora la calidad del aire circundante, tanto por el consumo del oxígeno respirable como por la abrupta disminución de la humedad ambiente.

Como consecuencia de la reactividad de estas especies, gran parte de la masa que forma la nube de humo proviene de la atmósfera y no del fósforo contenido en la granada.

- b) Si las gotas de ácido estuvieran constituidas solamente por el hidrato $H_3PO_4 \cdot 4H_2O$, calcula qué porcentaje en masa de éstas provendría del fósforo elemental (P_4).



Porcentaje (en masa) proveniente del P_4 = _____ %

- c) Calcula el mínimo volumen de aire (medido a 20 °C y 1 atm) que se consume para generar partículas de P_4O_{10} a partir de 250 g de fósforo (P_4). Considera que el fósforo reacciona en forma completa y que el aire contiene un 20,0 % (v/v) de O_2 .

Volumen de aire = _____ L



La humedad relativa ambiente se define como la relación entre la presión de vapor de agua presente en la atmósfera y la presión de vapor de agua en aire saturado a una temperatura dada. Generalmente esta medida se expresa en forma porcentual:

$$\% \text{ humedad relativa ambiente} = \frac{\text{Presión de vapor de H}_2\text{O en la atmósfera}}{\text{Presión de vapor de H}_2\text{O en aire saturado}} \cdot 100$$

La presión de vapor de agua a 20°C es 17,535 mmHg y, por lo tanto, una masa de aire a 20 °C que presente una presión parcial de agua de 17,535 mmHg tiene una humedad relativa ambiente igual a 1 a esa temperatura, o bien un 100% de humedad relativa porcentual.

- d) Calcula el mínimo volumen de aire con un 60% de humedad relativa (medido a 20 °C y 1 atmósfera) que se consume cuando 2,00 moles de P_4O_{10} reaccionan en forma completa generando $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Volumen de aire = _____ L



- e) En realidad, al explotar este tipo de dispositivos, también se forman otros compuestos, tales como el ácido pirofosfórico, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

¿Cuál es el estado de oxidación del fósforo en cada uno de estos compuestos?

Fósforo blanco P_4

Óxido de fósforo P_4O_{10}

Ácido fosfórico H_3PO_4

Ácido pirofosfórico $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Ejercicio 2 (25 puntos)

La reacción de combustión del P_4 (ver Ejercicio 1, ecuación I) es muy exotérmica. La entalpía de la reacción de combustión entre el fósforo blanco (P_4) y el oxígeno es de -2940 kJ por mol de P_4O_{10} formado.

- a) Calcula la energía (expresada en kJ) que se libera cuando reaccionan 750 g de fósforo blanco.

Energía liberada= _____ kJ



- b) Calcula el cambio de temperatura promedio que se producirá en el aire circundante al quemarse 750 g de fósforo blanco, si se supone que los efectos alcanzan a perturbar un volumen de aire de $5 \cdot 10^6$ L. La capacidad calorífica (C_p) del aire es $1,06 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Considera que la temperatura antes de la reacción es $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y que la presión es $1,00 \text{ atm}$.

Para simplificar los cálculos puedes suponer que el aire está compuesto por un 20 % (v/v) de O_2 y un 80 % (v/v) de N_2 .

Nota: Si no pudiste calcular la energía liberada supón que al quemarse 750 g de fósforo se liberan 15000 kJ

Cambio de temperatura= _____ $^\circ\text{C}$

Este cambio en temperatura puede parecer inofensivo, sin embargo cabe mencionar que se trata de un valor promedio tomado sobre un volumen muy grande. En las zonas cercanas al epicentro de la reacción se pueden alcanzar temperaturas cercanas a los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y la onda expansiva producida puede



afectar la estructura y composición de los suelos, los que demoran cientos y hasta miles de años en regenerarse.

- c) Para comparar la cantidad de energía liberada al quemarse 750 g de fósforo con una medida de energía conocida, calcula cuántas pilas comunes de uso hogareño sería necesario hacer funcionar en forma continua durante 24 horas para generar la misma cantidad de energía que se libera al quemar 750 g de fósforo.

Considera que la pila tiene un voltaje de 1,5 V y genera una corriente de 60 mA (miliampere) que vamos a suponer constante durante las 24 horas de funcionamiento.

Nota: Si no pudiste calcular la energía liberada supón que al quemarse 750 g de fósforo se liberan 15000 kJ

Cantidad de pilas (funcionando 24 horas) que equivalen a quemar 750 g de fósforo = _____



Las pilas alcalinas son muy utilizadas actualmente para uso hogareño. Típicamente poseen un ánodo de cinc pulverizado y un cátodo de carbono grafito (que simplemente actúa como soporte inerte) y dióxido de manganeso, MnO_2 . Durante la descarga de la pila, se genera ZnO en el ánodo y se forma Mn_2O_3 en el cátodo. El nombre “alcalinas” proviene del electrolito presente, hidróxido de potasio en solución acuosa, en el cual se encuentran sumergidos tanto el ánodo como el cátodo.

- d) Describe mediante ecuaciones químicas los procesos que ocurren en el cátodo y en el ánodo de dicha pila, indicando el estado de agregación de cada especie. Indica, además, la reacción global del proceso:

Reacción catódica:

Reacción anódica:

Reacción global:

Ejercicio 3 (29 puntos)

Otro aspecto a tener en cuenta cuando se emplean bombas de humo (ver el enunciado del **Ejercicio 1**), es que el impacto que producen sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos es terrible. Esto se debe fundamentalmente al arrastre de las pequeñas gotas de H_3PO_4 (ac) por las lluvias, causando una forma de contaminación ambiental que conocemos como “lluvia ácida”.

- a) Para analizar una muestra de agua tomada de un lago en las cercanías del sitio donde explotaron tres bombas de humo, se prepara una solución alcalina pesando 1,028 g de NaOH y llevando a un volumen de 500,0 mL con agua destilada.



Calcula la concentración esperada de esta solución, expresada como **moles L⁻¹**, suponiendo que el hidróxido de sodio tiene un 100 % de pureza. Expresa el resultado con 4 decimales.

Concentración esperada de NaOH = _____ moles L⁻¹

- b) Para valorar la solución preparada en el ítem a (“valorar” significa comprobar su concentración exacta), se pesan 203,17 mg de Biftalato de potasio, $KC_8H_5O_4$, se disuelven en 50,00 mL de agua y esta solución se titula con la solución de NaOH recientemente preparada. Calcula cuál es la concentración exacta de la solución de NaOH, si para hacer reaccionar completamente el Biftalato de potasio se emplearon 20,45 mL de la solución de NaOH. Expresa el resultado con 4 decimales.

Reacción de valoración: $KC_8H_5O_4(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaKC_8H_4O_4(aq) + H_2O(l)$

Concentración real de la solución de NaOH = _____ moles L⁻¹



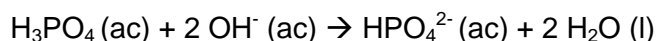
Comparando estos dos valores (concentración esperada y concentración real de la solución de NaOH), se llega a la conclusión de que el hidróxido de sodio se encuentra impurificado. Lo más probable es que contenga agua, ya que es un reactivo muy higroscópico.

- c) Calcula el contenido de agua del NaOH (s), expresado como porcentaje en masa, suponiendo que el reactivo no contiene ninguna otra impureza.

Nota: si no pudiste calcular las concentraciones pedidas en los ítems anteriores, supón que la concentración esperada es $0,0500 \text{ moles L}^{-1}$ y la concentración real es $0,0465 \text{ moles L}^{-1}$

Contenido de agua en el NaOH = _____ %

Cuando se emplea NaOH como agente titulante y un indicador como la fenolftaleína, se puede considerar que se titulará el H_3PO_4 presente en la muestra de acuerdo a la siguiente reacción:



- d) Calcula la concentración de $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{ac})$ presente en la muestra si para titular 250,0 mL de muestra se emplean 6,05 mL de la solución de NaOH preparada.

Nota: si no pudiste calcular la concentración real del titulante, supón que la concentración de NaOH es $0,0465 \text{ moles L}^{-1}$



Concentración de $H_2PO_4^-$ = _____ moles L^{-1}

El ácido fosfórico, H_3PO_4 , es un ácido triprótico, relativamente fuerte en su primera disociación. Debido a esto y a las condiciones de la muestra, se puede suponer que todo el ácido fosfórico que inicialmente se disolvió en el agua del lago se encuentra como $H_2PO_4^-$.

e) Calcula el pH del agua del lago y marca con una "X" el valor que resulte más cercano al calculado.

Nota: si no pudiste calcular la concentración del ácido fosfórico en el ítem anterior, supón que la concentración de H_3PO_4 es $6 \cdot 10^{-4}$ moles L^{-1}

pH = 7,0

pH = 1,4

pH = 3,3

pH = 6,5



Otros compuestos que causan lluvia ácida son el CO_2 que se libera en gran cantidad por combustión de hidrocarburos, el SO_3 generado por la industria metalúrgica y el NO_2 que se forma a partir del N_2 y del O_2 por las altas temperaturas producidas en motores de combustión.

- f) Escribe las ecuaciones que representan las reacciones de formación de la "lluvia ácida" a partir del arrastre de estos contaminantes atmosféricos por el agua de lluvia. No olvides balancear las ecuaciones e indicar el estado de agregación de reactivos y productos.



La lluvia ácida por su carácter corrosivo, también ataca construcciones e infraestructuras. De hecho, afecta seriamente a monumentos y edificaciones construidas con mármol o caliza. El mármol está formado por carbonato de calcio, CaCO_3 , con trazas de carbonato de magnesio, MgCO_3 .

- g) Escribe las ecuaciones químicas que representan a las reacciones que ocurren por acción del H_3PO_4 contenido en la lluvia ácida con ambos componentes del mármol. No olvides balancear las ecuaciones e indicar el estado de agregación de reactivos y productos.





Ejercicio 4 (20 puntos)

- a) Dibuja una estructura de Lewis que describa los enlaces químicos en la especie H_3PO_4 . Considera que el fósforo es el átomo central y cada uno de los oxígenos se encuentra unido directamente al fósforo. Muestra (si los hubiera) los pares de electrones no compartidos.
- b) El fósforo forma con hidrógeno la especie química fosfina PH_3 . Dibuja una estructura de Lewis que describa los enlaces químicos en la molécula de fosfina. Considera que el fósforo es el átomo central y cada uno de los hidrógenos se encuentra unido directamente al fósforo. Muestra (si los hubiera) los pares de electrones no compartidos.

<p>a) H_3PO_4</p>	<p>b) PH_3</p>
---	---

- c) De las siguientes proposiciones referidas a la molécula de fosfina (PH_3), marca con "X" todas las opciones que consideres correctas:

- i. La TREPEV predice una geometría electrónica tetraédrica en torno al átomo central de fósforo en la fosfina.
- ii. La TREPEV predice una geometría molecular plana trigonal en torno al átomo central de fósforo en la fosfina.
- iii. A partir de la estructura de Lewis de la fosfina puede decirse que el fósforo no cumple la "regla del octeto".
- iv. Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta.



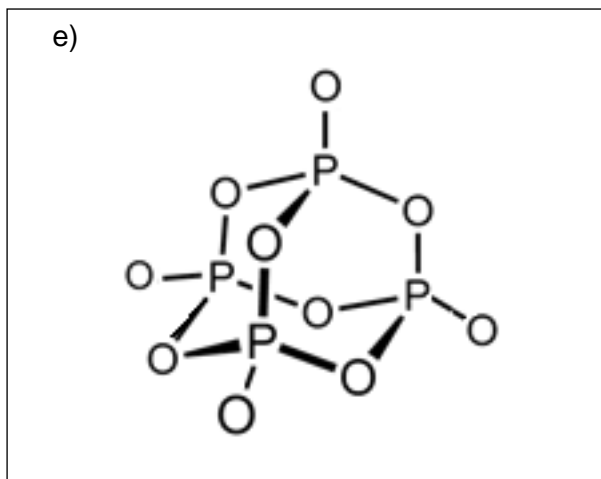
d) De las siguientes proposiciones referidas a la molécula de ácido ortofosfórico (H_3PO_4), marca con "X" todas las opciones que consideres correctas:

- i. La TREPEV predice una geometría electrónica tetraédrica en torno al átomo central de fósforo en la molécula de H_3PO_4 .
- ii. La TREPEV predice una geometría molecular plana trigonal en torno al átomo central de fósforo en la molécula de H_3PO_4 .
- iii. A partir de la estructura de Lewis del ácido ortofosfórico puede decirse que el fósforo no cumple la "regla del octeto".
- iv. Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta.

En la figura (e) se presenta la estructura del óxido de fósforo, P_4O_{10} , en tres dimensiones. En ella se muestra simplemente la conectividad de los átomos mediante líneas continuas. Observa que las rayas más gruesas indican que la estructura se proyecta hacia adelante.

Se sabe que en esta molécula todos los P son equivalentes y cada P está unido a 4 O. Se conoce además, que hay enlaces simples y enlaces dobles entre el fósforo y el oxígeno.

e) Completa el esquema de la figura agregando una línea adicional en aquellos enlaces que consideres dobles entre el fósforo y el oxígeno ($\text{P}=\text{O}$).



Datos:

$$PV = nRT$$

$$q = i \cdot t$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$\Delta H = m C_p \Delta T$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$W_{el} = -q \cdot \Delta E \quad F = 96.484 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s} \quad 1 \text{ J} = 1 \text{ V} \cdot \text{C}$$