



DATOS Y ECUACIONES ÚTILES

$$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$\text{CNPT (gases): } P = 1 \text{ atm}, T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$$

$$\delta = m V^{-1}$$

$$P \times V = n \times R \times T$$

$$Q = n \times C_p \times \Delta T \text{ (cambios de temperatura)}$$

$$Q = n \times \Delta H \text{ (cambios de fase o reacción química)}$$

$$q = i \times t$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

NOTAS:

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente. En los casos en que no se indique la temperatura, considerá $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$. En los ejercicios que lo requieran, utilizá los recuadros proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos.

Los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si no podés resolver alguno de ellos, no te trabes. **Continuá con el siguiente y volvé a intentarlo más tarde.** El objetivo es resolver la mayor cantidad de ítems posible. El Ejercicio 3 es el más corto y contiene algunas de las preguntas más sencillas del examen; si en algún momento no sabés por dónde continuar, **puede ser una buena opción.**

EJERCICIO 1 (25 puntos)

El cloro gaseoso es uno de los compuestos químicos con mayor producción a nivel mundial (aproximadamente 70 millones de toneladas anuales). El primer método industrial para producir Cl_2 a partir de cloruro de sodio (el *proceso Downs*) fue introducido en 1922, y se basa en la electrólisis de NaCl líquido; el otro producto de este proceso es el sodio metálico. Dado que las sales en estado sólido no conducen la corriente es necesario fundir la sal, lo que requiere de grandes cantidades de calor.

a) Indicá el número de oxidación del sodio y del cloro en el NaCl .

Número de oxidación del sodio:

Número de oxidación del cloro:

b) Escribí las ecuaciones correspondientes a las hemirreacciones de oxidación, reducción, y a la reacción global que tienen lugar cuando circula corriente por un reactor que contiene NaCl (l). No olvides indicar los estados de agregación solamente para la reacción global.



Notas

Punto de fusión del NaCl: 800,7 °C.

Punto de fusión del Na: 97,8 °C.

Oxidación:

Reducción:

Global:

c) Calculá el calor necesario para llevar 10 kg de NaCl sólido (la capacidad aproximada de una celda de Downs pequeña) desde 25 °C al estado líquido a 850 °C. Expresá tu resultado en kJ.

Notas

Punto de fusión del NaCl: 800,7 °C.

Capacidad calorífica del NaCl sólido: $50,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Capacidad calorífica del NaCl líquido: $70,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Entalpía de fusión del NaCl: $28,0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Q = _____ kJ

Para tener una referencia de cuánta energía representa este número, consideraremos que la celda se calienta con un mechero *Meker* de laboratorio que funciona a base de gas metano (CH_4).

d) Escribí la reacción de combustión del CH_4 . No olvides indicar los estados de agregación.

Notas

Recordá que la ecuación debe expresarse por mol de combustible.

La reacción ocurre aproximadamente a 1000 °C, la temperatura de la llama de un mechero de este tipo.

e) Calculá durante cuánto tiempo debe estar encendido el mechero para satisfacer la demanda energética del proceso. Expresá tu resultado en horas.

Notas

Entalpía de combustión del CH_4 : -882 kJ mol^{-1} .

Ingresa al mechero 40 mL de CH_4 por segundo, medidos a $P = 1 \text{ atm}$ y $T = 25 \text{ °C}$.



28^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

El O_2 del aire se encuentra en exceso respecto del CH_4 .

Sólo el 20 % del calor generado por la llama se transfiere al $NaCl$, el resto se emplea en calentar el recipiente o se pierde al aire.

Si no pudiste resolver el ítem c), considerá que se requieren 10^4 kJ.

t = _____ horas

El Cl_2 ha sido muy utilizado en la producción de papel y en el tratamiento de aguas para consumo debido a sus propiedades blanqueadoras y microbicidas. Otros agentes blanqueadores o desinfectantes muy utilizados son el agua oxigenada (H_2O_2) y el triioduro (I_3^-). Utilizaremos estructuras de Lewis para analizar el enlace en estos compuestos.

f) Representá las estructuras de Lewis del Cl_2 y del H_2O_2 . Indicá también los números de oxidación de los distintos átomos.

Cl_2

Nº de ox. del Cl: _____

H_2O_2

Nº de ox. del H: _____ Nº de ox. del O: _____

g) Representá la estructura de Lewis del I_3^- . Indicá cuál es su geometría electrónica.

Notas

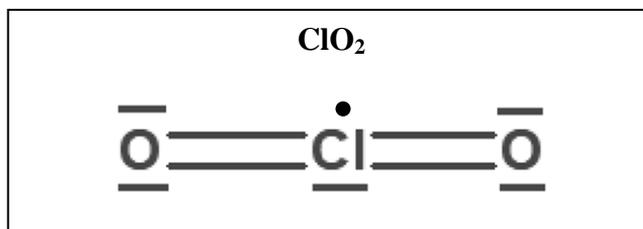
La geometría molecular es lineal.

I_3^-

Geometría electrónica: _____



h) Actualmente el dióxido de cloro (ClO_2) ha reemplazado al Cl_2 en el tratamiento de aguas, debido a que no genera efluentes contaminantes, a diferencia del Cl_2 . A continuación se muestra la estructura de Lewis del ClO_2 . Completá el recuadro con la información que corresponde a esta molécula.



Nº de ox. del Cl: _____

Geometría molecular: _____

Nº de ox. del O: _____

Geometría electrónica: _____

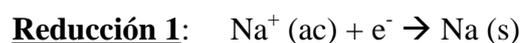
EJERCICIO 2 (25 puntos)

Actualmente la mayor parte de la producción de Cl_2 proviene de la electrólisis de soluciones acuosas concentradas de NaCl (salmuera). De esta manera se reducen los costos de calentamiento, pero surgen otras dificultades. Estos procesos se conocen genéricamente como *procesos cloro-álcali*, dado que se obtiene una base (hidróxido de sodio) en vez de sodio metálico.

a) Uno de los problemas consiste en que, además de los iones Na^+ (ac) y Cl^- (ac), el agua puede reaccionar generando H_2 u O_2 gaseosos. Escribí las hemirreacciones de oxidación y de reducción que pueden tener lugar al someter la salmuera a una corriente eléctrica. No olvides indicar los estados de agregación.



Oxidación 2:



Reducción 2:

Si bien el H_2O tiene mayor tendencia a oxidarse que el Cl^- , utilizando electrodos recubiertos con materiales especiales se logra generar exclusivamente Cl_2 y nada de O_2 . Sin embargo, surge otro inconveniente: a medida que avanza la reacción, ocurre una alcalinización de la solución.



b) Con la información disponible, marcá con una cruz (X) las opciones referidas a los procesos de cloro-álcali que consideres correctas:

Se obtiene Cl ₂ en el ánodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene Cl ₂ en el cátodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene Na en el ánodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene Na en el cátodo.	<input type="checkbox"/>

Se obtiene H ₂ en el ánodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene H ₂ en el cátodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene O ₂ en el ánodo.	<input type="checkbox"/>
Se obtiene O ₂ en el cátodo.	<input type="checkbox"/>

c) Calculá el pH que tendría una celda electrolítica que contiene 100 L de salmuera al cabo de una hora de electrólisis con una corriente de 0,5 A.

Notas

Por cada mol de electrones que circula por la celda, se genera 1 mol de OH⁻.

Considerá que la oxidación del agua no ocurre, es decir, no hay reacciones que generen H⁺.

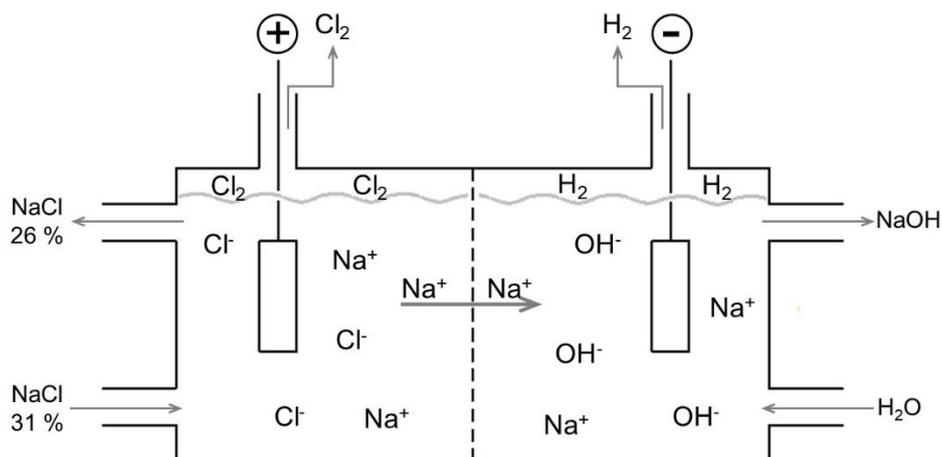
pH: _____

Cuando el Cl₂ entra en contacto con soluciones alcalinas, reacciona con OH⁻ para formar hipoclorito de sodio y cloruro de sodio. Esta reacción es indeseada porque consume el producto buscado.

d) Escribí la fórmula química del hipoclorito de sodio:

--

En los procesos de cloro-álcali, los reactores donde se lleva a cabo la electrólisis se encuentran divididos por una membrana en dos compartimientos (uno anódico y el otro catódico). De esta manera, el Cl₂ no entra en contacto con el NaOH. En la siguiente figura se representa un esquema de este tipo de reactores:



En el compartimiento de la izquierda ingresa salmuera concentrada y se obtiene salmuera diluida, mientras que en el compartimiento de la derecha ingresa agua y se obtiene una solución de NaOH. Como a la izquierda se consumen especies con carga (-) y a la derecha se generan especies con carga (-), la membrana



permite a los iones Na^+ migrar de un compartimiento al otro. De esta manera se garantiza que las soluciones sean eléctricamente neutras.

e) Marcá con una cruz (X) las opciones que consideres correctas:

En este reactor, los electrones circulan del ánodo al cátodo.	<input type="checkbox"/>
En este reactor, los electrones circulan del cátodo al ánodo.	<input type="checkbox"/>
En este reactor, los iones Na^+ migran del ánodo al cátodo.	<input type="checkbox"/>
En este reactor, los iones Na^+ migran del cátodo al ánodo.	<input type="checkbox"/>

Los procesos redox llevados a cabo a escala industrial no son 100 % eficientes. Esto quiere decir que parte de la corriente se pierde.

f) Calculá el rendimiento electroquímico del proceso, es decir, qué porcentaje del total de los electrones que circulan por el circuito son efectivamente utilizados en la generación de Cl_2 .

Notas

Las condiciones típicas de operación de una planta de estas características son:

Concentración de NaCl en salmuera a la entrada: 310 g L^{-1} .

Concentración de NaCl en salmuera a la salida: 260 g L^{-1} .

Caudal de entrada de salmuera a la celda: $6,25 \cdot 10^3 \text{ L por hora}$.

Caudal de salida de salmuera a la celda: $6,25 \cdot 10^3 \text{ L por hora}$.

Corriente que circula por la celda: $1,5 \times 10^5 \text{ A}$.

Rendimiento: _____ %

En toda planta industrial es necesario realizar controles de calidad para monitorear el funcionamiento del proceso. Se determinó el contenido de Cl^- en la salmuera de salida según el *método de Mohr*, que consiste en titular con nitrato de plata, formándose la sal insoluble cloruro de plata.

g) Escribí la ecuación que corresponde a la reacción entre Ag^+ y Cl^- . No olvides indicar los estados de agregación.

h) Determiná si la planta funciona con normalidad, sabiendo que se tomaron 10,0 mL de salmuera a la salida del reactor, se llevaron a 50 mL con agua, y para titular 20 mL de la solución resultante se gastaron 17,9 mL de AgNO_3 0,973 M. Se considera que la planta funciona normalmente si la concentración de NaCl a la salida difiere en un 10% o menos del valor de referencia de 260 g L^{-1} .



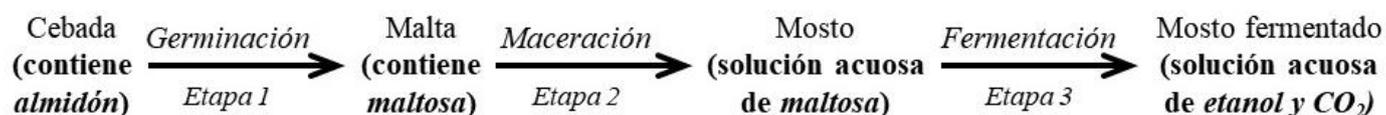
Notas

Si no pudiste resolver el ítem g), considerá que por cada mol de Cl^- se requiere 1 mol de Ag^+ .

Concentración de $NaCl$ a la salida del reactor: _____ $g L^{-1}$
La planta (SI/NO) _____ funciona con normalidad

EJERCICIO 3 (25 puntos)

El *whisky* es una bebida espirituosa que se obtiene a partir de distintos cereales (típicamente, la cebada). Su nombre proviene del gaélico *uisge-beatha*, que significa “agua de la vida”. El principal productor mundial de whisky es Escocia, que en 2017 exportó 1230 millones de botellas a todo el mundo. En la siguiente figura se muestra un esquema de las primeras etapas de la elaboración del whisky.



En una primera etapa, los granos de cebada se incuban durante algunos días con agua tibia para iniciar su *germinación*. En esta etapa el almidón, una macromolécula insoluble en agua que está formada por una gran cantidad de moléculas del azúcar soluble *maltosa* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) unidas entre sí, se fragmenta en sus unidades de maltosa. Al cereal germinado se lo denomina *malta*.

a) Calculá cuántas moléculas de maltosa contiene aproximadamente en promedio una molécula de almidón.

Notas

La masa molar promedio del almidón de la cebada es de $1,15 \times 10^6 g mol^{-1}$.

Redondeá tu resultado al número entero más cercano.

Hay _____ moléculas de maltosa por molécula de almidón

A continuación tiene lugar la *maceración*, que es la solubilización de la maltosa y otros componentes por contacto de la malta triturada con agua caliente. De esta manera se obtiene el *mosto*.

b) Calculá la concentración de maltosa en el mosto. Expresá tu resultado en $g L^{-1}$.

Notas

Considerá que en la germinación se obtiene 1 kg de malta por cada kg de cebada

Para obtener el mosto se utilizan 2,5 L de agua por kg de malta.

La cebada contiene un 75 % en masa de almidón.

Durante la germinación de la cebada, el 70 % en masa del almidón se transforma en maltosa.

Durante la maceración se extrae el 35 % de la maltosa disponible en la malta.



Concentración de maltosa en el mosto: _____ g L⁻¹

A continuación, el mosto se enfría y se le agregan cultivos de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* (la misma que se utiliza para elaborar pan o pizza!). Este microorganismo obtiene energía mediante la conversión de la maltosa (C₁₂H₂₂O₁₁) presente en el mosto, en etanol (C₂H₆O), que es lo que dará el contenido alcohólico a la bebida, y CO₂. Este proceso se denomina *fermentación*.

c) Calculá la entalpía de fermentación de la maltosa, que es la energía que pueden obtener las levaduras por reacción de 1 mol de maltosa. Expresá tu resultado en kJ.

Notas

En primer lugar, escribí la reacción de fermentación de la maltosa. Tené en cuenta que se genera 1 mol de CO₂ por cada mol de C₂H₆O, y que además de la maltosa, el H₂O es un reactivo de esta reacción.

La entalpía de combustión de la maltosa es -5645,5 kJ mol⁻¹.

La entalpía de combustión del etanol es -1370,7 kJ mol⁻¹.

Reacción:

$\Delta H =$ _____ kJ

d) Calculá el contenido de etanol en el mosto fermentado. Expresá tu resultado en % m/V.

Notas

El rendimiento de la reacción de fermentación es del 90%.

Si no pudiste resolver el ítem b), considerá que el mosto contiene 80 g de maltosa por litro.

Si no pudiste resolver el ítem c), considerá que por cada mol de maltosa se obtienen 4 moles de etanol.

Contenido de etanol: _____ g/100 mL de mosto

EJERCICIO 4 (25 puntos)

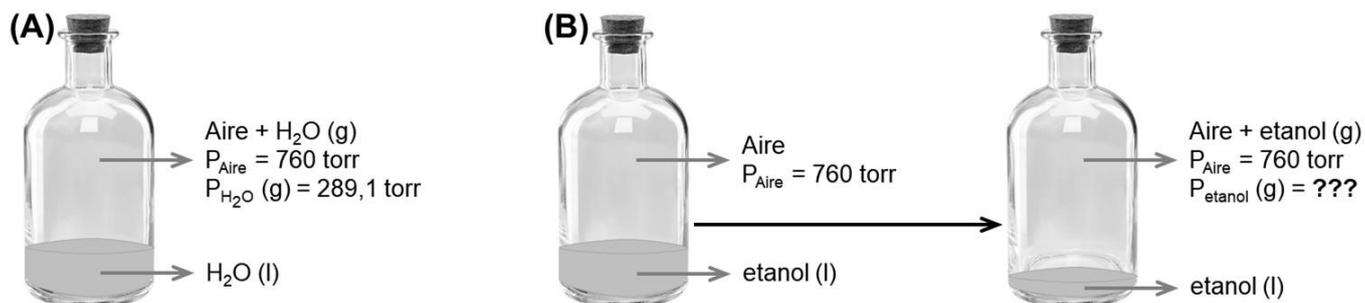
El siguiente paso es la *destilación*, cuyo objetivo es elevar el contenido alcohólico de la bebida. El mosto fermentado se calienta, y posteriormente se recolectan los vapores generados. Este proceso ocurre en grandes alambiques hechos de cobre, ya que este metal extrae impurezas de los vapores a medida que transcurre la destilación.

Alambiques de destilación en la destilería de Glenburgie, Escocia





Todas las sustancias líquidas tienen tendencia a evaporarse. La *presión de vapor* de un líquido es la presión que ejercen las moléculas de esa sustancia que se encuentran en la fase vapor en contacto con el líquido en un recipiente cerrado. Si se coloca agua en una botella cerrada que solo contiene aire a 760,0 Torr y 75 °C, al cabo de un tiempo parte del agua se evapora, y la presión es 1049,1 Torr. Como la presión del aire no cambia, la presión parcial del vapor de agua es 289,1 Torr. Decimos entonces que la presión de vapor del agua pura a 75 °C es 289,1 Torr (ver Figura A debajo).



a) Marcá con una cruz (X) la opción que consideres correcta:

La presión de vapor de una sustancia pura aumenta con la temperatura.	
La presión de vapor de una sustancia pura disminuye con la temperatura.	
La presión de vapor de una sustancia pura no depende de la temperatura.	

b) Cuando se colocan 20,0 mL de etanol líquido en un recipiente cerrado de 5 L a 75 °C, se observa al cabo de un tiempo que el volumen del líquido se reduce a 10,5 mL (ver Figura B arriba). Calculá la presión de vapor del etanol a esa temperatura. Expresá tu resultado en Torr.

Notas

La densidad del etanol líquido a 75 °C es 0,743 g cm⁻³.

P_{vap} etanol puro: _____ Torr

c) Marcá con una cruz (X) la opción que consideres correcta:

Notas

Si no pudiste resolver el ítem b), considerá que la presión de vapor del etanol a 75 °C es 650 torr.

En la destilación del whisky, el etanol tiene mayor tendencia a evaporarse que el agua.	
En la destilación del whisky, el agua tiene mayor tendencia a evaporarse que el etanol.	
En la destilación del whisky, ambos componentes tienen la misma tendencia a evaporarse.	

En Escocia, los whiskies son “doblemente destilados”, lo que significa que el líquido atraviesa dos etapas de destilación que ocurren en dos alambiques separados. En el primero, el mosto se destila para obtener un



líquido que contiene aproximadamente un 25 % de etanol en masa. Este líquido se traslada al segundo alambique, donde se calienta hasta 78 °C y se colectan los vapores condensándolos por enfriamiento. Este es el líquido que se transformará finalmente en whisky.

En una mezcla líquida de agua y etanol, ambos componentes se evaporan en distintas proporciones, que dependen de la volatilidad de cada compuesto (sus presiones de vapor puros), y de cuánto hay de cada uno en la mezcla. Como aproximación, se pueden calcular las presiones de vapor del agua y del etanol en la mezcla según las siguientes ecuaciones, donde el símbolo X representa fracciones molares:

$$P_{\text{vap}} (\text{etanol en la mezcla}) = X (\text{etanol en la mezcla}) \times P_{\text{vap}} (\text{etanol puro})$$

$$P_{\text{vap}} (\text{agua en la mezcla}) = X (\text{agua en la mezcla}) \times P_{\text{vap}} (\text{agua pura})$$

d) Calculá la presión de vapor del etanol y del agua en la mezcla líquida contenida en el segundo alambique a 78 °C. Expresá tus resultados en Torr.

Notas

Recordá que en este punto el líquido contiene un 25 % de etanol y 75 % de agua.

A 78 °C, $P_{\text{vap}} (\text{etanol puro}) = 760,0 \text{ Torr}$.

A 78 °C, $P_{\text{vap}} (\text{agua pura}) = 322,3 \text{ Torr}$.

$P_{\text{vap}} \text{ etanol: } \underline{\hspace{2cm}} \text{ Torr}$

$P_{\text{vap}} \text{ agua: } \underline{\hspace{2cm}} \text{ Torr}$

Los vapores obtenidos en el segundo alambique se condensan por enfriamiento a 20 °C a la salida del alambique. El contenido alcohólico de este líquido es similar al que finalmente tendrá la bebida. El contenido alcohólico de una bebida se mide por su *índice ABV* (del inglés, “alcohol en volumen”), que es el volumen de etanol puro presente en 100 mL de bebida.

Para una mezcla de etanol y agua a una dada temperatura, el volumen de la mezcla resulta distinto de la suma de los volúmenes de los componentes puros por separado, debido a las fuertes interacciones intermoleculares (de tipo puente hidrógeno) que existen entre las moléculas de etanol y de agua.

La densidad de una mezcla de etanol y agua puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad de la mezcla} = \frac{[X (\text{agua en la mezcla}) \times \text{MM} (\text{agua}) + X (\text{etanol en la mezcla}) \times \text{MM} (\text{etanol})]}{[X (\text{agua en la mezcla}) \times V_m (\text{agua}) + X (\text{etanol en la mezcla}) \times V_m (\text{etanol}) + V_E]}$$

En esta ecuación, X representa la fracción molar en el líquido, MM la masa molar (en g mol^{-1}), V_m el volumen que ocupa un mol de líquido puro (en $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), y V_E es una cantidad denominada *volumen molar de exceso*, que es el cambio de volumen que tiene lugar cuando se mezclan los dos componentes.

e) Calculá el índice ABV del líquido condensado a 20 °C a la salida del segundo alambique, es decir, cuántos mL de etanol puro hay por cada 100 mL de mezcla de etanol y agua.

Notas

Las densidades del agua y del etanol a 20 °C son $0,998 \text{ g cm}^{-3}$ y $0,789 \text{ g cm}^{-3}$ respectivamente.



Los V_m para el agua y el etanol a 20 °C son $18,036 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $58,403 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ respectivamente.

$V_E = -1,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (*negativo*) para esta mezcla de etanol y agua a 20 °C.

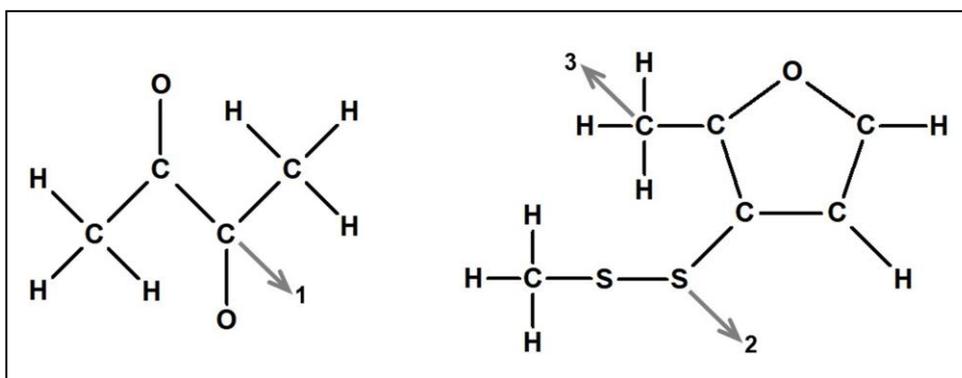
Ayuda: tené en cuenta que la composición (en moles) del vapor a 78 °C es la misma que la del líquido condensado a 20 °C.

Si no pudiste resolver el ítem d), considerá que las presiones de vapor en la mezcla a 78 °C son 90 Torr para el etanol y 280 Torr para el agua.

ABV: _____ mL etanol/100 mL mezcla

El líquido colectado a la salida de los alambiques es incoloro. Para poder ser denominado “whisky” en Escocia, debe someterse al proceso de *maduración*. En esta etapa, el líquido se almacena en barricas de roble durante por lo menos tres años. Al entrar en contacto con la madera, absorbe compuestos químicos que le dan a la bebida su sabor y aroma característicos.

f) Completá las estructuras de Lewis del *diacetilo* (izquierda), que da notas de manteca, y del *2-metil-3-(metil disulfamil) furano* (derecha), que da notas sulfurosas, con los enlaces y pares libres que consideres necesarios. Indicá las geometrías moleculares alrededor de los tres átomos indicados.



Geometría molecular

átomo 1: _____

Geometría molecular

átomo 2: _____

Geometría molecular

átomo 3: _____

Como la madera es porosa, con el paso del tiempo parte del contenido de las barricas se evapora y se pierde. En Escocia esto se conoce como *la cuota del ángel*. Según los escoceses, el whisky que asciende a los cielos es consumido por los ángeles y vuelve a la tierra cuando llueve, en forma de sus lágrimas. Los campos son regados por el etanol, y por eso Escocia tiene los paisajes más hermosos del mundo.