

28^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
17 DE SEPTIEMBRE DE 2018
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 1

Utilizó 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; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Nota: A excepción de los ítems 1f) y 1g), los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continuá con el siguiente.**

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.

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 $\Delta H^\circ_f (P_4O_{10}) = \Delta H^\circ_{\text{comb}} (P_4) = - 2984 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KClO_3) = - 391,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_f (KCl) = - 436,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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 $29,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para el N_2 y $32,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ para el O_2 . Si no pudiste resolver el ítem anterior, considerá $\Delta H^\circ = - 10000 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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 $\Delta H^\circ = - 299,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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 $\Delta H^\circ_f (H_3PO_{4(l)}) = - 1264,4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

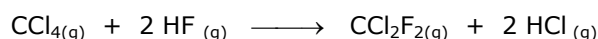
f) Calculá el ΔH° de dilución del H_3PO_4 (correspondiente al proceso de obtener $H_3PO_{4(ac)}$ a partir de $H_3PO_{4(l)}$, es decir, para la reacción: $H_3PO_{4(l)} \longrightarrow H_3PO_{4(ac)}$) utilizando las entalpías estándar de reacción

de los ítems anteriores. La entalpía estándar de formación del agua líquida es $\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

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. Calculá el contenido de fósforo expresado en porcentaje en masa. Considerá 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 .

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:



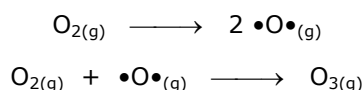
a) Calculá la masa de Freón - 12 que se obtendrá partiendo de 750 kg de HF y 110 m^3 de CCl_4 medidos a 5,50 atm y 115 °C. Considerá que la reacción tiene un rendimiento del 95 %.

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.

c) Calculá el volumen de CCl_2F_2 líquido inicialmente a - 29,8 °C (su temperatura de ebullición en estas condiciones) que debe evaporarse para llevar 180 g de agua que se encuentra a 20 °C, hasta la temperatura final del freezer (- 20 °C). Considerá los siguientes datos: $\Delta H^\circ_{\text{vap}}(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\delta(\text{CCl}_2\text{F}_2) = 1,486 \text{ g cm}^{-3}$, $\Delta H^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T^\circ_{\text{fus}}(\text{H}_2\text{O}) = 0 \text{ °C}$, 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.

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 :

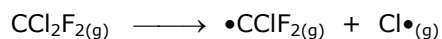


En estas reacciones fotoquímicas están involucrados *radicales*, es decir, especies (atómicas o moleculares) que presentan al menos un electrón desapareado (representados cada uno por un \bullet).

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.

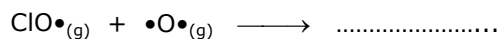
e) ¿Cuál es la configuración electrónica externa de la especie $\bullet\text{O}\bullet$?

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**).



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.