



Instrucciones

- Utilizá tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Considerá **una cifra decimal** para las masas atómicas y moleculares.
- No olvides indicar los **estados de agregación** de los compuestos en todas tus ecuaciones químicas.
- En los ejercicios que así lo requieran, utilizá los **recuadros** proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos. **No escribas en lápiz y no escribas fuera de los recuadros.** Tenés hojas borrador a tu disposición.

El examen es extenso y tiene muchas preguntas; ¡no desesperes! El objetivo es que respondas la mayor cantidad de preguntas que puedas. Los distintos ítems no están relacionados entre sí. Si una pregunta no te sale, no te detengas demasiado tiempo en ella. **Continuá con la siguiente;** podés volver a intentarlo más tarde. No te intimides si encontrás compuestos químicos “extraños” o que no te resultan familiares. Los principios y conceptos que aprendiste aplican igual: ¡la química es una sola!

- Utilizá los valores de las constantes universales y equivalencias proporcionados a continuación:

Constantes, Equivalencias y Ecuaciones que pueden resultarte de utilidad

Constantes y Equivalencias	Ecuaciones
$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\delta = m \times V^{-1}$ (definición de densidad)
$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$p \times V = n \times R \times T$ (gases ideales)
$0 \text{ }^\circ\text{C} \equiv 273,15 \text{ K}$	$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$ (Ley de Dalton)
$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$	$p_i = p_T \times X_i$ (presión parcial del gas i)
$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$X_i = n_i \times (n_{\text{totales}})^{-1}$ (fracción molar de i)
$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$	$Q = n \times C_p \times \Delta T$ (calor de cambios de temperatura)
$1 \text{ hora} \equiv 3600 \text{ s}; 1 \text{ día} \equiv 24 \text{ horas}; 1 \text{ año} \equiv 365 \text{ días}$	$Q = n \times \Delta H_{\text{molar}}$ (calor de cambios de fase o reacción)
$1 \text{ m}^3 \equiv 1000 \text{ L}; 1 \text{ cm}^3 \equiv 1 \text{ mL}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ productos}] -$ $\text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ reactivos}]$ $\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ reactivos}] -$ $\text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ productos}]$
	$q = i \times t$ (carga eléctrica)
	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
	$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

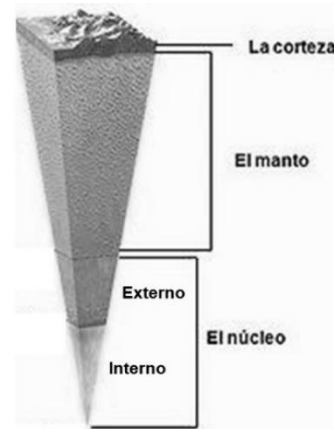
No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Ejercicio 1 (25 puntos): La estructura de la Tierra 90 Marcas

La estructura del planeta Tierra consiste en distintas capas que difieren en su composición química y en sus propiedades físicas. Una clasificación muy sencilla de este sistema es la siguiente:

Capa	% del volumen total	Densidad promedio (g cm ⁻³)
Corteza	1,1	3,0
Manto	82,6	4,5
Núcleo externo	15,6	11,0
Núcleo interno	0,7	12,9



a) La Tierra es el planeta más denso del Sistema Solar, seguida de Mercurio, Venus y Marte (los llamados “planetas rocosos”). **Calcular la densidad** de la Tierra utilizando los datos de la tabla anterior. Expresá tu resultado en g cm⁻³. **22 Marcas**

Densidad =

$$(1,1 \times 3,0 \text{ g cm}^{-3} + 82,6 \times 4,5 \text{ g cm}^{-3} + 15,6 \times 11,0 \text{ g cm}^{-3} + 0,7 \times 12,9 \text{ g cm}^{-3}) / 100 =$$

$$(3,3 \text{ g cm}^{-3} + 371,7 \text{ g cm}^{-3} + 171,6 \text{ g cm}^{-3} + 9,03 \text{ g cm}^{-3}) / 100 =$$

$$555,63 \text{ g cm}^{-3} / 100 = \mathbf{5,556 \text{ g cm}^{-3}}$$

4 Marcas por el aporte de cada capa (3 por considerarlo, 1 por la cuenta): 16 Marcas

6 Marcas por la suma/promedio total (incluyendo el factor de 100)

22 Marcas Totales

$$\text{Densidad (Tierra)} = \underline{\mathbf{5,556}} \text{ g cm}^{-3}$$

El núcleo de la Tierra alcanza temperaturas similares a las de la superficie del Sol. Está compuesto principalmente por hierro (sólido en el núcleo interno y líquido en el núcleo externo). El manto, de naturaleza rocosa, está formado por silicatos; entre los minerales predominantes en esta capa se

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



32ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 1
RESPUESTAS

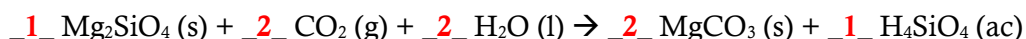
RESERVADO PARA LA OAQ

encuentran las *olivinas*. El aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre, donde se encuentra principalmente en forma de óxido.

b) Con la ayuda de tu tabla periódica, **indicar el estado de oxidación** de los elementos señalados en los siguientes compuestos. No olvides incluir los signos (+) o (-) en tu respuesta. **3 Marcas c/u.**

Fe en el hierro elemental del núcleo	0
Si en el Mg_2SiO_4 , uno de los compuestos hallados en las olivinas	+4
Al en el Al_2O_3	+3

Las olivinas son minerales muy abundantes debajo de la superficie terrestre. Sin embargo, en la superficie son muy susceptibles a procesos de *meteorización*, es decir, descomposición de las rocas por acción del aire, el agua, y otros factores. Estos procesos son muy complejos; una representación posible de la meteorización de la olivina (Mg_2SiO_4) está dada por:



c) ¿De qué tipo de reacción se trata? **Marcá con una X** la opción que consideres correcta.

i – Ácido base ii – Óxido reducción **5 Marcas**

d) **Indicar los coeficientes estequiométricos** de todas las especies en la ecuación anterior. En caso de que este sea uno, completá con el número “1”. **10 Marcas**

e) El dióxido de carbono es un óxido ácido. Al disolverse en los mares y océanos contribuye a la acidificación de estos sistemas naturales, afectando a los organismos acuáticos. Este es uno de los motivos por los cuales el aumento en los niveles de CO_2 atmosférico de las últimas décadas resulta sumamente preocupante.

i – **Escribir la ecuación química** que muestra la formación del oxoácido correspondiente a partir de la reacción de un mol de CO_2 con un mol de H_2O . **6 Marcas**

ii – **Indicar la cantidad de H^+** que libera una molécula de este ácido en agua. **3 Marcas**

Ecuación química (no olvides los estados de agregación):



Si van a HCO_3^- , no penalizar. Ver que sean consistentes con la pregunta que sigue.

Cantidad de H^+ que libera una molécula de este ácido: 2 **3 Marcas**

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



El óxido de aluminio es un óxido insoluble en agua. Sin embargo, puede reaccionar tanto con ácidos como con bases para formar productos solubles. Este comportamiento ambivalente se denomina *anfoterismo*.

f) **Escribir las ecuaciones** que representan la reacción del Al_2O_3 con:

i – **HCl** para formar Al^{3+} **5 Marcas**

ii – **NaOH** para formar $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ **5 Marcas**

i – Reacción con HCl (no olvides los estados de agregación):



Es indistinto si ponen o no ponen los contraiones

ii – Reacción con NaOH (no olvides los estados de agregación):



Es indistinto si ponen o no ponen los contraiones

El CO_2 emanado a la atmósfera por la actividad del ser humano es la causa del cambio climático que experimentamos en las últimas décadas. Las olivinas pueden utilizarse para capturar el CO_2 atmosférico y de esta manera atenuar estos efectos, mediante reacciones como la del ítem (d).

g) Se diseñó un pequeño experimento para analizar la capacidad de captura de CO_2 del Mg_2SiO_4 . En un recipiente cerrado de 1000 L de capacidad se colocó aire a 1 atm de presión y 20 °C de temperatura, y se colocaron en su interior 0,47 g de Mg_2SiO_4 . **Calcular las presiones parciales** de CO_2 antes y después de concluida la reacción del ítem (d), considerando que esta es completa. Expresá tus resultados en Torr.

Datos: El aire contiene 0,03 % v/v de CO_2 .

Nota: Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá que cada mol de Mg_2SiO_4 reacciona con 2 moles de CO_2 . **25 Marcas**

$$\text{MM} (\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = (24,3 \times 2 + 28,1 + 16,0 \times 4) \text{ g mol}^{-1} = 140,7 \text{ g mol}^{-1} \text{ (2 Marcas por la MM)}$$

$$0,47 \text{ g} \equiv 3,340 \times 10^{-3} \text{ mol de } \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \text{ (2 Marcas por pasar a moles)}$$

Por estequiometría, esto absorbe $6,68 \times 10^{-3}$ mol de CO_2 (3 Marcas por multiplicar por 2)

$$\text{Presión inicial de } \text{CO}_2 = 3 \times 10^{-4} \times 1 \text{ atm} = 3 \times 10^{-4} \text{ atm} \equiv \mathbf{0,228 \text{ Torr}} \text{ (4 Marcas; 3 por reconocer correctamente la presión inicial, 1 por pasar a Torr)}$$

(Continúa en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Cantidad inicial de CO₂:

$$n = (0,03 / 100) \times (p \times V) / (R \times T) =$$

$$3 \times 10^{-4} \times (1 \text{ atm} \times 1000 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293,15 \text{ K}) = 3 \times 10^{-4} \times 41,6 \text{ mol} = 0,0125 \text{ mol}$$

3 Marcas por plantear la ecuación, 2 Marcas por el cálculo (5 Marcas)

Cantidad de moles final de CO₂ = 0,0125 mol – 6,68 × 10⁻³ mol = 5,82 × 10⁻³ mol (3 Marcas; 2 por reconocer que hay que hacer final – inicial, 1 por el cálculo)

Presión final de CO₂:

$$p = (n \times R \times T) / V = (5,82 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293,15 \text{ K}) / 1000 \text{ L}$$

$$p = 1,4 \times 10^{-4} \text{ atm} \equiv \mathbf{0,106 \text{ Torr}}$$

3 Marcas por plantear la ecuación, 2 Marcas por el cálculo, 1 Marca por pasar a Torr (6 Marcas)

25 Marcas Totales

p (CO₂) inicial = 0,228 Torr

p (CO₂) final = 0,106 Torr

Ejercicio 2 (25 puntos): Compuestos de vanadio en las emanaciones volcánicas 113 Marcas

En contraste con el silicio y el aluminio, que representan de manera conjunta más del 30 % de la masa de la corteza terrestre, el vanadio ocupa solamente el puesto 20 entre los elementos más abundantes (alrededor del 0,01 %). En las fumarolas de algunos volcanes (emanaciones gaseosas que brotan de entre las grietas) se ha encontrado una amplia variedad de minerales que contienen este elemento.



a) Uno de estos compuestos de vanadio, formado solamente por V y O, se somete a una electrólisis durante 20 minutos a 0,1 A de corriente para separar el metal puro. Se observa que la masa depositada de vanadio metálico en uno de los electrodos es de 1,268 × 10⁻² g. **24 Marcas**

i – Indicar el estado de oxidación del vanadio en este compuesto

ii – Indicar la fórmula mínima del compuesto.

(Recuadro en la página siguiente)

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



$$q = i \times t = 0,1 \text{ C s}^{-1} \times (20 \text{ min} \times 60 \text{ s min}^{-1}) = 120 \text{ C}$$

(6 Marcas; 4 por el planteo, 2 por el cálculo)

$$120 \text{ C} \equiv 1,244 \times 10^{-3} \text{ mol de e}^{-} \text{ (3 Marcas por pasar C a mol)}$$

$$1,268 \times 10^{-2} \text{ g de V} \equiv 2,491 \times 10^{-4} \text{ mol de V (MM = 50,9 g mol}^{-1}\text{)}$$

(4 Marcas; 2 por calcular la MM, 2 por pasar a moles)

$$\text{Cociente e}^{-} / \text{V} = 1,244 \times 10^{-3} \text{ mol} / 2,491 \times 10^{-4} \text{ mol} = \mathbf{4,99}$$

(6 Marcas; 4 por plantear la relación, 2 por el cálculo)

2 Marcas por el estado de oxidación

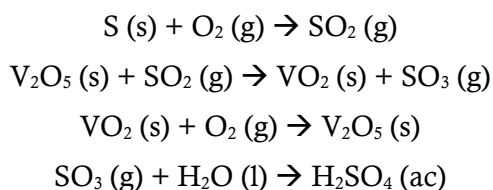
3 Marcas por la fórmula del óxido

24 Marcas Totales

Estado de oxidación del V en el compuesto: +5

Fórmula mínima del óxido de vanadio: V₂O₅

Este compuesto se utiliza como *catalizador* en la manufactura del ácido sulfúrico, uno de los productos industriales más importantes a escala global. Un catalizador es un compuesto que participa en la reacción química y cuya función es aumentar su velocidad; sin embargo, se regenera en el transcurso del proceso, por lo que no aparece en la ecuación global. El H₂SO₄ se obtiene a partir de azufre y oxígeno elementales mediante un proceso que consta de varias etapas:



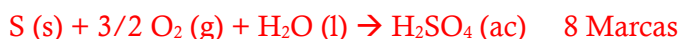
No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



b) Escribir la ecuación global que representa la obtención de 1 mol de H_2SO_4 a partir de S, O_2 y H_2O (Cuidado: ¡no todas las ecuaciones están balanceadas!). Observar que efectivamente el V_2O_5 no aparece en la ecuación global.

Nota: Podés trabajar en tu hoja borrador o sobre el esquema de reacciones presentado arriba, y transcribir aquí tu resultado final.

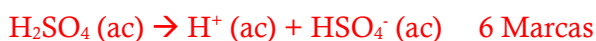
Ecuación global (no olvides los estados de agregación):



El H_2SO_4 es un ácido diprótico fuerte que se comercializa en distintas concentraciones dependiendo de su uso. Una de sus aplicaciones más importantes es en las baterías de los automóviles

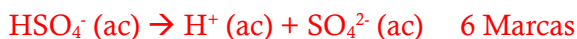
c) Escribir las ecuaciones químicas que representan las dos desprotonaciones consecutivas del H_2SO_4 en agua. **12 Marcas**

Ecuación 1 (no olvides los estados de agregación):



Se considera correcto si balancean escribiendo al H_2O como base

Ecuación 2 (no olvides los estados de agregación):



Se considera correcto si balancean escribiendo al H_2O como base

d) Calcular el pH de las soluciones de H_2SO_4 empleadas en las baterías de los automóviles.

Datos: la concentración de estas soluciones es 30 % m/m; su densidad es $1,26 \text{ g cm}^{-3}$. **23 Marcas**

$30 \text{ \% m/m} \equiv 30 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ cada } 100 \text{ g de solución} \equiv \quad (3 \text{ Marcas por saber esto})$

$30 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ cada } (100 \text{ g} / 1,26 \text{ g cm}^{-3}) = 79,365 \text{ cm}^3 \text{ de solución}$

(4 Marcas por usar bien la densidad)

$30 \text{ g de } \text{H}_2\text{SO}_4 \equiv 0,306 \text{ mol (MM} = 98,1 \text{ g mol}^{-1})$

(4 Marcas; 2 por calcular la MM, 2 por pasar a moles)

La solución resulta entonces $(0,306 \text{ mol} / 0,0794 \text{ L}) = 3,85 \text{ M}$

(4 Marcas; 3 por plantear la expresión de molaridad, 1 por el cálculo)

(Continúa en la página siguiente)

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



La concentración de H^+ es: 7,7 M

(5 Marcas; 4 por entender que hay que multiplicar por 2, 1 por el cálculo)

$pH = -\log [7,7] = -0,89$ (3 Marcas; 2 por el planteo, 1 por el cálculo)

23 Marcas Totales

$pH = \underline{\quad -0,89 \quad}$

Otro compuesto de vanadio encontrado en las fumarolas volcánicas es un *óxido mixto* de cobre, hierro y vanadio. El análisis elemental de este compuesto arrojó una composición de 49,44 % de V_2O_5 , 21,62 % de CuO , y 28,94 % de Fe_2O_3 (porcentajes m/m).

e) Encontrar la fórmula mínima de este compuesto. 20 Marcas

$MM V_2O_5 = 181,8 \text{ g mol}^{-1}$ (1 Marca por calcular la MM)

$MM CuO = 79,5 \text{ g mol}^{-1}$ (1 Marca por calcular la MM)

$MM Fe_2O_3 = 159,6 \text{ g mol}^{-1}$ (1 Marca por calcular la MM)

Cada 100 g de sólido:

49,44 g (0,272 mol) $V_2O_5 \rightarrow 0,544 \text{ mol V} + 1,36 \text{ mol O}$ (3 Marcas, 1 por moles de cada cosa)

21,62 g (0,272 mol) $CuO \rightarrow 0,272 \text{ mol Cu} + 0,272 \text{ mol O}$ (3 Marcas, 1 por moles de cada cosa)

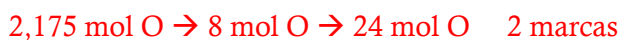
28,94 g (0,181 mol) $Fe_2O_3 \rightarrow 0,362 \text{ mol Fe} + 0,543 \text{ mol O}$ (3 Marcas, 1 por moles de cada cosa)

(Continúa en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Dividiendo todo por el menor (0,272) y multiplicando por 3, tenemos:



Si lo dejan fraccionario restar 2 marcas

20 Marcas Totales

Fórmula mínima del óxido de Cu, Fe y V: Cu₃Fe₄V₆O₂₄

Algunos de los minerales de vanadio encontrados tienen propiedades electrónicas interesantes. Entre ellos, el $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ es un sólido iónico que puede utilizarse como cátodo en baterías, mientras que el litio metálico constituye el ánodo. Cuando esta batería se encuentra en funcionamiento, ocurre una reacción mediante la cual se obtiene cobre sólido metálico (Cu). En esta reacción tiene lugar también un proceso denominado *intercambio catiónico*, que consiste en que el anión se transfiere de un metal al otro a medida que transcurre el proceso.

f) Escribir la ecuación química que representa el funcionamiento de la batería de Li-Cu₃(VO₄)₂.

Hemirreacción de oxidación:



Si escriben Li⁺ (ac) no se penaliza siempre que esté bien la especiación en la global

Hemirreacción de reducción:



Si escriben Cu²⁺ (ac) no se penaliza siempre que esté bien la especiación en la global

Ecuación global (no olvides los estados de agregación):



6 Marcas

g) Determinar la masa activa de la batería de Li-Cu₃(VO₄)₂. Esta se define como la masa de (ánodo + cátodo) involucrada en la transferencia de 1 mol de electrones entre los electrodos. Expresá tu resultado en g.

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Nota: Si no pudiste resolver el ítem (f), considerá que 6 moles de Li reaccionan con 1 mol de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$.

1 mol de e⁻ equivale a 1 mol de Li y 1/6 mol de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (5 Marcas)

1 mol de Li \equiv 6,9 g (1 Marca)

1/6 mol de $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \equiv 1/6 \text{ mol} \times 420,3 \text{ g mol}^{-1} = 70,05 \text{ g}$ (2 Marcas)

$70,05 \text{ g} + 6,9 \text{ g} = 76,95 \text{ g}$ (4 Marcas; 3 por identificar la suma y 1 por el cálculo)

12 Marcas Totales

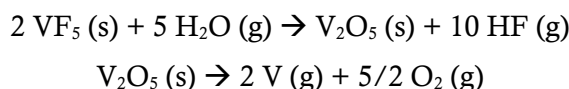
Masa activa de la batería de $\text{Li-Cu}_3(\text{VO}_4)_2 = \underline{\quad 76,95 \quad} \text{ g}$

Ejercicio 3 (25 puntos): Reacciones químicas en las emanaciones volcánicas 112 Marcas

En las fumarolas del volcán Colima, en México, se han identificado tres fases enriquecidas en vanadio: vanadio nativo (V), el mineral *shcherbinaita* (V_2O_5), y el mineral *colimaita* (K_3VS_4). El transporte del vanadio en las fumarolas ocurre mediante compuestos volátiles que este metal forma con los halógenos.

Para intentar comprender cómo se genera el vanadio nativo en las fumarolas volcánicas, se plantearon dos rutas alternativas: (a) *hidrólisis de VF_5* seguida de *descomposición de V_2O_5* , y (b) *descomposición de VOCl_3* . Se llevó a cabo un análisis termodinámico de estos procesos.

a) **Calcular la variación de entalpía estándar** del primer proceso utilizando los datos de entalpías estándar de formación proporcionados a continuación. Tené en cuenta que este proceso ocurre en dos pasos: en primer lugar se da la reacción de hidrólisis de VF_5 , y posteriormente el V_2O_5 se descompone para dar el vanadio nativo: **25 Marcas**



(Recuadro en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Datos:

$$\Delta H_f^\circ(\text{VF}_5, \text{s}) = -1429,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{V}_2\text{O}_5, \text{s}) = -1550,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{V}, \text{g}) = 517,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{HF}, \text{g}) = -271,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Sumando ambas reacciones: $2 \text{VF}_5(\text{s}) + 5 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{V}(\text{g}) + 5/2 \text{O}_2(\text{g}) + 10 \text{HF}(\text{g})$

3 Marcas por sumar bien

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} =$$

$$[2 \times \Delta H_f^\circ(\text{V}, \text{g}) + 5/2 \times \Delta H_f^\circ(\text{O}_2, \text{g}) + 10 \times \Delta H_f^\circ(\text{HF}, \text{g})] - [2 \times \Delta H_f^\circ(\text{VF}_5, \text{s}) + 5 \times \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{g})]$$

$$[1034,6 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1} + (-2711 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(-2858,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-1209 \text{ kJ mol}^{-1})]$$

$$[-1676,4 \text{ kJ mol}^{-1}] - [-4067,8 \text{ kJ mol}^{-1}] = \mathbf{2391,4 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

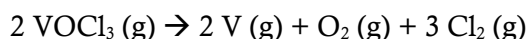
4 Marcas por cada término (2 por contemplarlo, 2 por calcularlo bien)

2 Marcas por llegar al resultado final

25 Marcas Totales

$$\Delta H^\circ_{\text{proceso 1}} = \mathbf{2391,4} \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Calcular la variación de entalpía estándar del segundo proceso utilizando los datos de energías de enlace y las estructuras de los compuestos proporcionados a continuación: 22 Marcas



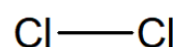
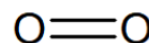
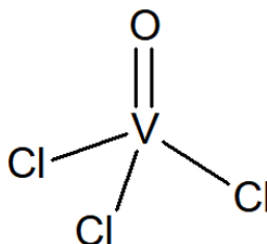
Datos: Energías de enlace:

$$\text{V} - \text{Cl}: 290,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{V} = \text{O}: 377,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{O} = \text{O}: 498,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Cl} - \text{Cl}: 242,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



(Recuadro en la página siguiente)

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



$$\Delta H^{\circ}_{\text{reacción}} = -[3 \times E_{\text{Cl-Cl}} + E_{\text{O=O}}] + 2 \times [E_{\text{V=O}} + 3 \times E_{\text{V-Cl}}] =$$

$$-[727,8 \text{ kJ mol}^{-1} + 498,7 \text{ kJ mol}^{-1}] + 2 \times [377,3 \text{ kJ mol}^{-1} + 872,4 \text{ kJ mol}^{-1}] =$$

$$-727,8 \text{ kJ mol}^{-1} - 498,7 \text{ kJ mol}^{-1} + 754,6 \text{ kJ mol}^{-1} + 1744,8 \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{1272,9 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

5 Marcas por cada término (2 por contemplarlo, 3 por calcularlo bien)

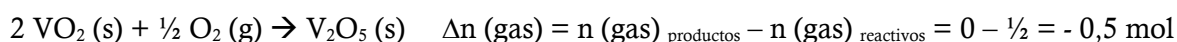
2 Marcas por llegar al resultado final

22 Marcas Totales

$$\Delta H^{\circ}_{\text{proceso 2}} = \underline{\mathbf{1272,9}} \text{ kJ mol}^{-1}$$

La termodinámica indica que la tendencia a ocurrir de un proceso químico resulta del balance de dos factores: el *término entálpico*, calculado en los ítems (a) y (b), y el *término entrópico*, el cual procederemos a analizar. La *entropía* (S) es una propiedad fundamental de los sistemas que no hemos estudiado aún. Está relacionada con el “orden” a nivel microscópico de un sistema: por ejemplo, la entropía de un mol de un compuesto es mayor en estado gaseoso que en estado sólido, ya que el primero se encuentra más desordenado que el segundo. La *Segunda Ley de la Termodinámica* indica que los sistemas químicos tienden a evolucionar de manera tal de aumentar su entropía; en otras palabras, tienden a desordenarse.

Una manera rápida de analizar si un proceso estará favorecido desde el punto de vista entrópico es calcular la variación de moles de compuestos en estado gaseoso entre productos y reactivos para una dada estequiometría. Por ejemplo, para la reacción del Ejercicio 2:



En esta reacción en los productos hay menos moles de gases que en los reactivos; el sistema “se ordena”, y por lo tanto este proceso no está favorecido entrópicamente.

Como analizamos en los cálculos de los ítems (a) y (b), las dos rutas propuestas para la formación de vanadio nativo en las fumarolas volcánicas son muy desfavorables desde el punto de vista entálpico, ya que requieren de mucha energía para ocurrir.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



c) Calcular el Δn (gas) para los dos procesos ((a) y (b)) e indicar cuál de los dos es más favorable desde el punto de vista entrópico. 13 Marcas

Proceso 1: $10 + 2 + 5/2 - 5 = 9,5$

Proceso 2: $3 + 1 + 2 - 2 = 4$

5 Marcas por cada cálculo

3 Marcas por decir cuál es el más favorable

13 Marcas Totales

Δn (gas) proceso a = 9,5 mol Δn (gas) proceso b = 4 mol

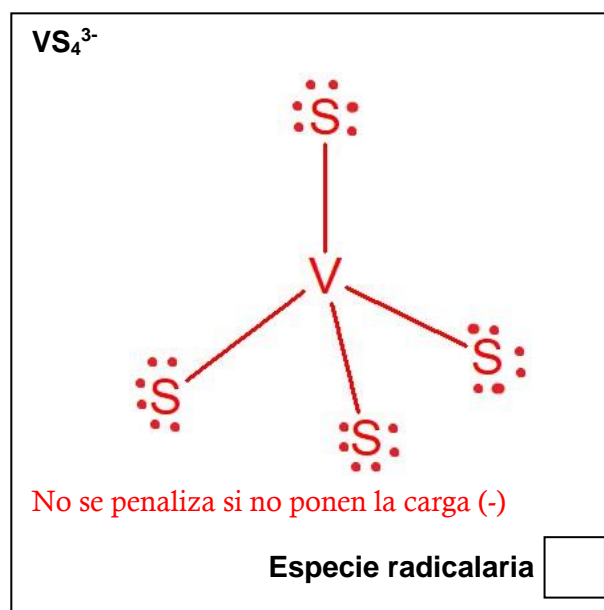
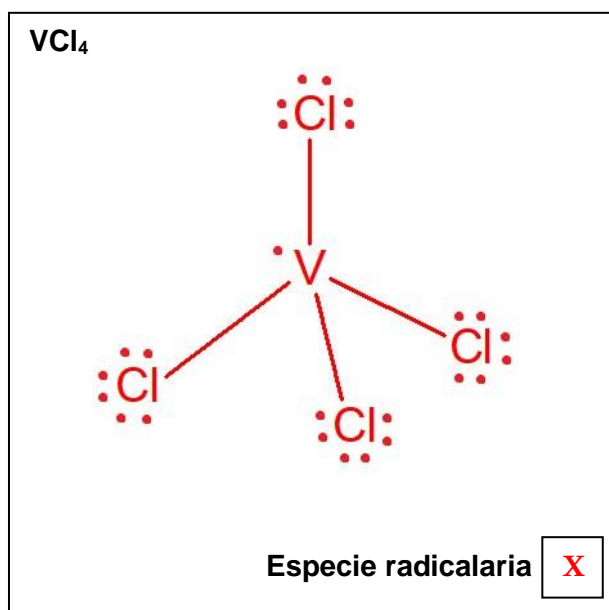
El proceso más favorable entrópicamente será el (a / b / ninguno): a

d) Otro compuesto que forma el vanadio con los halógenos que se encuentra en las fumarolas de los volcanes es el VCl_4 . Este compuesto forma un líquido que contiene moléculas individuales con sus átomos unidos covalentemente. Por otro lado, el mineral colimaita contiene el anión VS_4^{3-} .

i – Representar las estructuras de Lewis de estas dos especies. 8 Marcas cada una

ii – Una de ellas es una especie radicalaria, es decir, que presenta un electrón desapareado. Indicar con una X de cuál de ellas se trata. 3 Marcas

19 Marcas Totales



No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



e) Algunos de los gases presentes en las fumarolas volcánicas sufren reacciones de *dismutación*. En este tipo de reacciones el mismo elemento se oxida y se reduce a la vez. ¿Cuál/es de las siguientes es/son reacciones de dismutación? **Marcá con una X** la/s opción/es que consideres correcta/s.

$2 \text{VCl}_4 \rightarrow 2 \text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$	
$2 \text{VF}_4 \rightarrow \text{VF}_5 + \text{VF}_3$	X
$3 \text{VO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{VOCl}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$	
$2 \text{VOCl}_2 \rightarrow \text{VOCl}_3 + \text{VOCl}$	X

6 Marcas cada respuesta correcta, -6 Marcas cada incorrecta; 12 Marcas totales

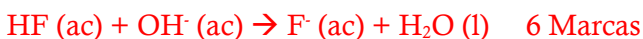
Entre los gases emanados por las fumarolas volcánicas se encuentra el fluoruro de hidrógeno (HF). Este gas es un ácido monoprótico en solución acuosa.

f) Para determinar la concentración de HF en una muestra incógnita, se tomaron 10 cm³ de muestra y se diluyeron hasta 100 cm³ con agua. Se titularon 50 cm³ de la solución resultante con NaOH 1,03 × 10⁻² M. Se necesitaron 23,2 cm³ de esta solución para observar el viraje del indicador. **21 Marcas**

i – **Escribir la ecuación química** que representa el proceso que tiene lugar durante la titulación.

ii – **Calcular la concentración** de HF en la muestra incógnita. Expresá tu resultado en mol L⁻¹.

Ecuación química (no olvides los estados de agregación):



Es indistinto si ponen o no ponen los contraiones

Cálculo

Solución de hidróxido de sodio: $n = (23,2 \text{ cm}^3 \times 1,03 \times 10^{-2} \text{ M}) / 1000 \text{ cm}^3 \text{ L}^{-1} = 2,390 \times 10^{-4} \text{ mol}$

5 Marcas por los moles de NaOH

Solución de HF: $2,390 \times 10^{-4} \text{ mol en } 50 \text{ cm}^3 \rightarrow 4,78 \times 10^{-3} \text{ M}$

Dilución 1:10 $\rightarrow [\text{HF}] = 4,78 \times 10^{-2} \text{ M}$

5 Marcas por el cálculo de la concentración y 5 Marcas por contemplar la dilución

15 Marcas Totales

[HF] muestra incógnita = 0,0478 mol L⁻¹

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.

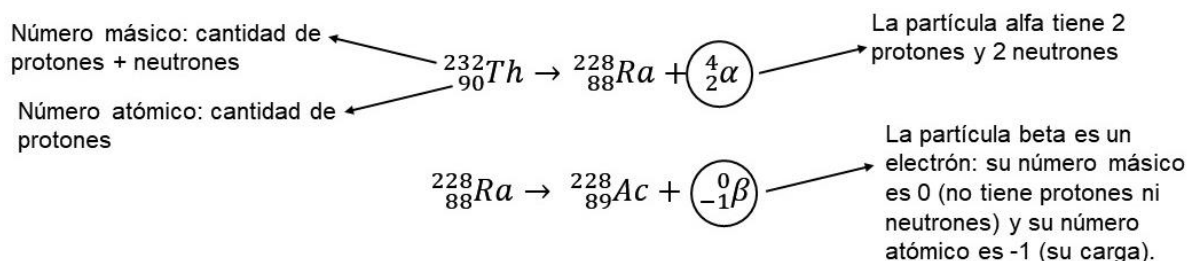


Ejercicio 4 (25 puntos): Reacciones nucleares en la Tierra 76 Marcas

La *radioactividad* de algunos elementos en el manto y la corteza terrestre genera calor. El calor emanado por el planeta (tanto por los elementos radioactivos como por el núcleo de la Tierra, cuya temperatura es similar a la de la superficie del Sol) es crucial para el movimiento de las placas tectónicas, la actividad volcánica y el campo magnético terrestre. Todos estos fenómenos son únicos de nuestro planeta.

Aproximadamente la mitad del calor emanado por la tierra (40×10^{12} Watt) proviene de los isótopos radioactivos ^{238}U y ^{232}Th , que se encuentran en el manto y la corteza terrestre. Este valor equivale al calor generado por 10 mil millones de caloductos funcionando de manera simultánea.

Las *reacciones nucleares* son aquellas en las que hay un cambio en la composición de los núcleos involucrados. Los *isótopos radioactivos* son núcleos intrínsecamente inestables, que de manera espontánea emiten energía y partículas (radioactividad) hasta alcanzar una situación de mayor estabilidad. El ^{232}Th , por ejemplo, se descompone en dos pasos sucesivos como se muestra a continuación:



Observar que en estas reacciones la cantidad de (protones + neutrones) se conserva de reactivos a productos. En la segunda reacción, un neutrón del núcleo se transforma en 1 protón + 1 electrón (la partícula β).

a) **Escribir las ecuaciones** que representan las reacciones de descomposición del ^{238}U . Al igual que el ^{232}Th mostrado en el ejemplo anterior, este núcleo emite en primer lugar una partícula α , y luego el núcleo hijo emite una partícula β . Utilizá tu tabla periódica para identificar a los “núcleos hijos” en base a su número atómico. **10 Marcas**

Ecuación 1: 5 Marcas



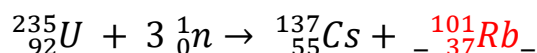
Ecuación 2: 5 Marcas





Otro isótopo del uranio, el ^{235}U , es el combustible que utilizan la mayoría de los reactores nucleares del mundo. Este isótopo es *estable*, pues no presenta radioactividad espontánea. Sin embargo, en los reactores nucleares se bombardea con neutrones. Como resultado de este proceso, el núcleo se vuelve inestable y se *fisiona*, rompiéndose en dos fragmentos de menor tamaño.

b) Completar la siguiente ecuación que representa un proceso de fisión del ^{235}U . **5 Marcas**



El ^{137}Cs generado es un producto muy peligroso ya que es muy radioactivo, y puede transformarse en la naturaleza en el catión Cs^+ e ingresar de esa forma a los sistemas biológicos.

En una muestra de material radioactivo no todos los átomos se descomponen instantáneamente; en cada momento sólo una fracción del total de los átomos manifiesta su radioactividad. La actividad (A) de una muestra radioactiva se relaciona con la cantidad de átomos totales (N) presentes en la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$A = \frac{0,693}{t_{1/2}} \times N$$

Este fenómeno tiene un tiempo característico, llamado tiempo de vida media ($t_{1/2}$), que es el tiempo que tardan en descomponerse exactamente la mitad de los átomos de la muestra.

c) Luego de un accidente nuclear, se constató que en un lago cercano la actividad de ^{137}Cs era $A = 2500$ átomos \times s^{-1} (es decir que en cada segundo 2500 núcleos de ^{137}Cs emiten radiación) por litro de agua.

Calcular la concentración total de ^{137}Cs en el lago. Expresá tu resultado en mol L^{-1} . **11 Marcas**

Datos: Para el ^{137}Cs , $t_{1/2} = 9,514 \times 10^8$ s (equivale a 11012 días).

$$2500 \text{ átomos} \times \text{s}^{-1} = (0,693 / 9,514 \times 10^8 \text{ s}) \times N = 7,284 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1} \times N$$

$$\rightarrow N = 3,43 \times 10^{12} \text{ átomos} \equiv 5,7 \times 10^{-12} \text{ mol}$$

$$\text{Como esto está en 1 L de agua, } [^{137}\text{Cs}^+] = 5,7 \times 10^{-12} \text{ M}$$

8 Marcas por calcular N

3 Marcas por calcular la concentración

11 Marcas Totales

(Continúa en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



$$[^{137}\text{Cs}] = \underline{5,7 \times 10^{-12}} \text{ mol L}^{-1}$$

Luego de 10 años del accidente nuclear, se desea hacer un tratamiento del agua del lago para su recuperación. Debido al tiempo transcurrido la actividad será menor, ya que parte de los átomos radioactivos ya habrán emitido su radioactividad, por lo que su concentración a medida que transcurre el tiempo disminuye. La actividad (A) varía con el tiempo según la siguiente ecuación:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{0,693}{t_{1/2}} \times t$$

En esta ecuación, A_0 es la actividad en un determinado momento, t es el tiempo transcurrido desde que la actividad era igual a A_0 , y A es la actividad pasado ese tiempo. La función “ $\ln x$ ” es equivalente a la función “ $\log x$ ” que se utiliza para los cálculos de pH; su inversa es la función “ e^x ”, de la misma manera que la inversa de la función “ $\log x$ ” es “ 10^x ”.

d) Calcular la actividad del ^{137}Cs pasados 10 años del accidente del ítem (c). Expresá tu resultado en átomos $\times s^{-1}$. **13 Marcas**

$$\ln(A) = \ln(2500) - (0,693 / 11012 \text{ días}) \times 3650 \text{ días} = 7,824 - 0,230 = 7,594$$

$$A = \exp(7,594) = \mathbf{1986 \text{ átomos} \times s^{-1}}$$

Si toman el dato en segundos les da 1987. Prestar mucha atención que al ser exponencial leves diferencias de redondeo impactan mucho en el resultado.

3 Marcas por plantear bien la expresión

3 Marcas por reconocer que $A_0 = 2500$

3 Marcas por reconocer que $t = 3650$ días

2 Marcas por el primer despeje

2 Marcas por el segundo despeje

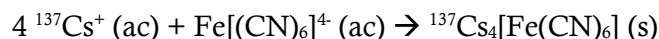
13 Marcas Totales

$$A \text{ (pasados 10 años)} = \underline{1986} \text{ átomos} \times s^{-1}$$

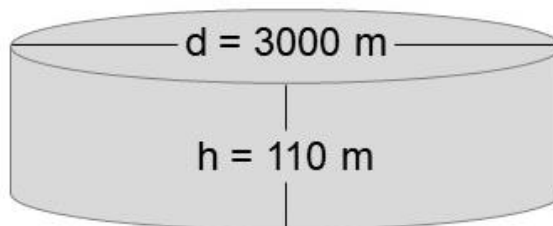
No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Para purificar el agua del lago se propone un procedimiento en el cual se disuelve en el agua el compuesto azul de Prusia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Este compuesto contiene el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, que es capaz de precipitar al cesio radioactivo presente en el lago, según la siguiente ecuación:



e) Considerando que el lago contaminado tiene una forma aproximadamente cilíndrica, **calcular la masa de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$** que debe agregarse al lago para precipitar la totalidad del $^{137}\text{Cs}^+$ radioactivo restante. La concentración de $^{137}\text{Cs}^+$ remanente luego de esos 10 años es $3,14 \times 10^{-12}$ M. Expresá tu resultado en g.



Datos: Volumen de un cilindro: $V = 3,14 \times (d/2)^2 \times h$; $d = 3000$ m; $h = 110$ m.

$M(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = 858,6 \text{ g mol}^{-1}$

$$V = 3,14 \times (3000 \text{ m} / 2)^2 \times 110 \text{ m} = 3,14 \times 2,25 \times 10^6 \text{ m}^2 \times 110 \text{ m} = 7,77 \times 10^8 \text{ m}^3 \equiv 7,77 \times 10^{11} \text{ L}$$

$$\text{La cantidad total de } ^{137}\text{Cs}^+ \text{ que hay que precipitar es: } n = 7,77 \times 10^{11} \text{ L} \times 3,14 \times 10^{-12} \text{ M} = 2,44 \text{ mol}$$

La relación estequiométrica con el hexacianoferrato es 4 : 1 \rightarrow se necesitan $(2,44 / 4) \text{ mol} = 0,61 \text{ mol}$ de hexacianoferrato

La relación estequiométrica del hexacianoferrato con el azul de Prusia es 3:1 \rightarrow se necesitan $(0,61 / 3) \text{ mol} = 0,203 \text{ mol}$ de azul de Prusia

MM (azul de Prusia) = $858,6 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow$ se necesitan **174,3 g**

5 Marcas por el volumen del lago (3 por el planteo, 2 por el cálculo)

3 Marcas por calcular el total de $^{137}\text{Cs}^+$

4 Marcas por la primera relación estequiométrica (2 por reconocerla, 2 por el cálculo)

4 Marcas por la segunda relación estequiométrica (2 por reconocerla, 2 por el cálculo)

3 Marcas por calcular la masa total

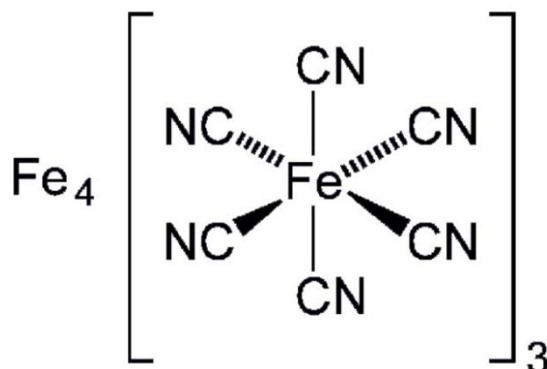
19 Marcas Totales

Masa de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = \underline{\quad 174,3 \quad} \text{ g}$

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



La siguiente figura muestra una representación esquemática del compuesto azul de Prusia:



f) ¿Cuáles de las afirmaciones referidas a este compuesto son correctas? **Marcá con una X** las opciones que consideres válidas.

Datos: la especie unida al Fe en el anión de la sal es el anión CN⁻.

6 Marcas cada respuesta correcta. Respuestas inconsistentes (por ejemplo marcar dos geometrías) se anulan entre sí; 18 Marcas totales

El estado de oxidación del Fe en el catión de la sal es +2	
El estado de oxidación del Fe en el catión de la sal es +3	X
El estado de oxidación del Fe en el catión de la sal es +4	

El estado de oxidación del Fe en el anión de la sal es +2	X
El estado de oxidación del Fe en el anión de la sal es +3	
El estado de oxidación del Fe en el anión de la sal es -4	

La geometría del anión es bipirámide trigonal	
La geometría del anión es octaédrica	X
La geometría del anión es hexagonal	

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.