



XVII Olimpiada Iberoamericana de Química

Examen Teórico

Instrucciones

- Este Examen contiene un total de **38** páginas, que incluyen las Hojas de Respuestas, una copia de la Tabla Periódica, y un conjunto de ecuaciones y constantes universales que pueden resultarte útiles.
- Escribe tu nombre y el código de estudiante que se te ha asignado en la carátula del examen.
- Cada ejercicio posee una carátula inicial la cual, en los casos en que se requiere, posee datos que necesitarás para resolverlos.
- Tienes 5 horas para completar todas las tareas y para registrar tus resultados en los casilleros de respuestas. Debes interrumpir tu trabajo inmediatamente después de recibida la señal de detención. Una demora de más de 3 minutos en interrumpirlo producirá que seas penalizado.
- Debes escribir todos tus resultados en los casilleros apropiados de cada página. Nada de lo que escribas en otro lugar será considerado para el puntaje, pero puedes utilizar el dorso de las Hojas de Respuestas como papel de borrador.
- Escribe los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Recibirás la máxima calificación sólo si el procedimiento para obtener el resultado final es explícito.
- Usa solamente la lapicera (bolígrafo) provista y tu propia calculadora.
- Ten en cuenta que en los datos numéricos el punto separa miles y la coma separa a la parte entera de los decimales, por ejemplo: 6.153,2 se lee: “seis mil ciento cincuenta y tres decimal (coma) dos”.
- Si necesitas realizar cálculos de masas molares, emplea los datos de la tabla periódica que se adjunta al examen, empleando sólo 3 cifras significativas. A modo de ejemplo, considera la masa atómica del cloro 35,5 y la del carbono 12,0.
- Para ir al baño, pide permiso al supervisor.
- Al terminar el Examen y cuando se te indique, entregarás las hojas de respuestas según las instrucciones que te dará el supervisor. No salgas del recinto hasta ser autorizado para ello.

Constantes Físicas, Fórmulas y EcuacionesConstante de Avogadro, $N = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ Constante de Universal de los gases, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ Velocidad de la luz, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ Carga del electrón, $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ Permitividad del vacío = $8,8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ Masa del electrón, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$ Presión Estándar, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ Presión atmosférica, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$ Cero de la escala Celsius, $273,15 \text{ K}$ 1 nanometro (nm) = 10^{-9} m 1 picometro (pm) = 10^{-12} m 1 Amstrong (Å) = 10^{-10} m

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

$$A = -\log T$$

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = 100T$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$pV = nRT$$

$$V_{\text{cubo}} = a^3$$

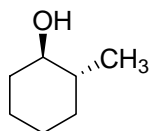
$$p_i = y_i P$$

$$y_1 + y_2 + \dots + y_n = 1$$

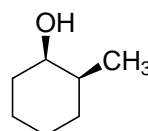
EJERCICIO 1 (57 MARCAS, 9%)

a	b	c	d	e	f	g	h	i	TOTAL	%
4	6	4	8	18	3	4	5	5	57	9

La deshidratación de alcoholes se logra a través de una catálisis ácida. En 1939, E. Price describió la deshidratación del 2-metil-1-ciclohexanol, un experimento luego llevado a cabo en los laboratorios de enseñanza de química orgánica durante décadas. Los ciclohexanos existen en solución en equilibrio conformacional a temperatura ambiente (25 °C). Además, aquellos 1,2-disustituidos tal como el 2-metil-1-ciclohexanol, existen como estereoisómeros. Por ejemplo, los **estereoisómeros 1 y 2**.



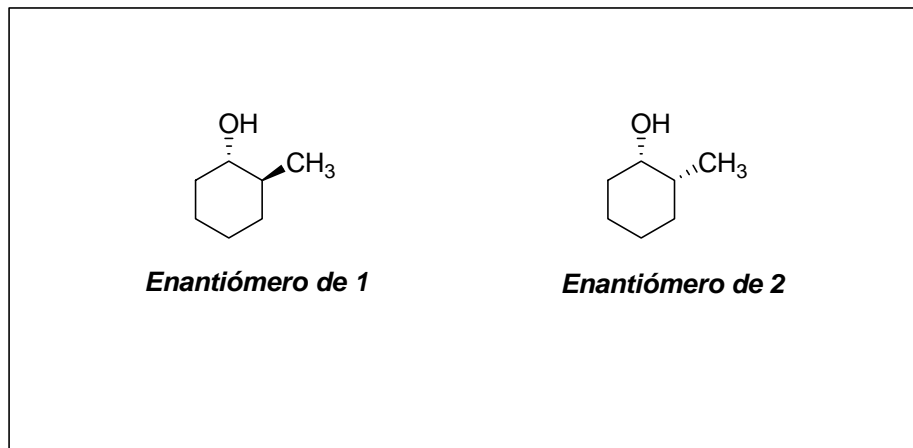
Stereoisómero 1



Stereoisómero 2

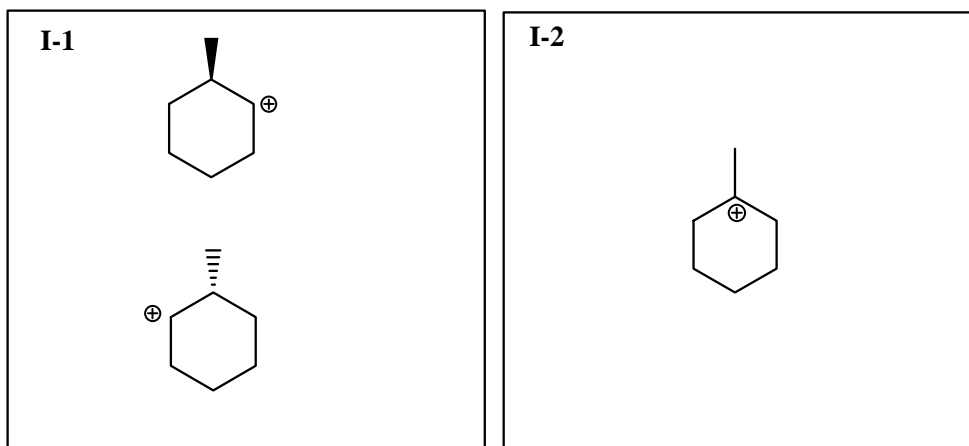
(a) Dibuja la estructura de los otros **estereoisómeros** de 1 y 2.

2 Marcas por cada estructura correcta; total 4 Marcas



(b) Escribe los equilibrios conformacionales de los **estereoisómeros 1 y 2**.

3 Marcas cada equilibrio correcto; total 6 Marcas

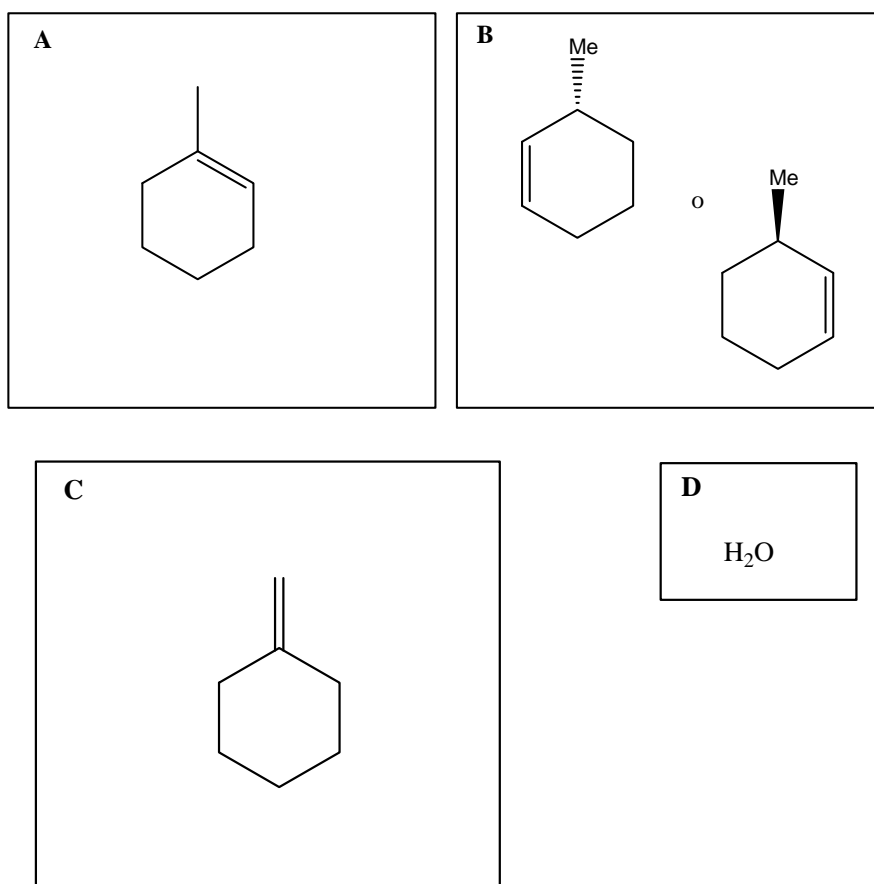


(e) Dibuja las estructuras de los productos **A**, **B**, **C** y **D** en los recuadros correspondientes.

5 Marcas cada estructura correcta A, B y C

3 Marcas por el compuesto D

Marcas Totales 18



(f) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los productos **A** y **B**?
Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

3 Marcas.

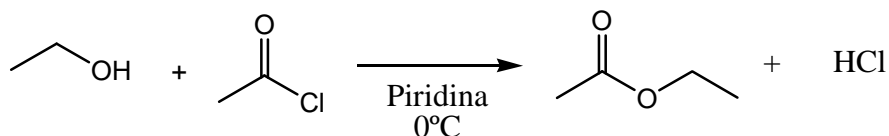
- (1) **A** y **B** son enantiómeros (2) **A** y **B** son isómeros constitucionales
- (3) **A** y **B** son moléculas idénticas

(g) ¿Cuál es el mecanismo de la reacción de deshidratación del 2-metil-1-ciclohexanol? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

4 Marcas

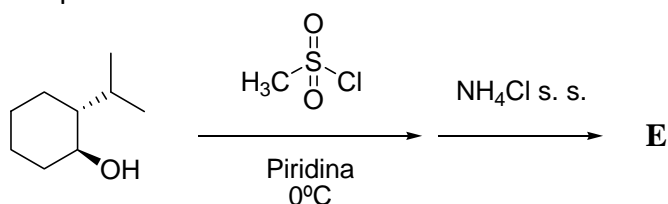
- (1) Mecanismo E₂ (2) Mecanismo S_N2
- (3) Mecanismo E₁ (4) Mecanismo S_N1

Para transformar un grupo alcohol en un éster, se lo hace reaccionar con un halogenuro de acilo como se muestra a continuación:



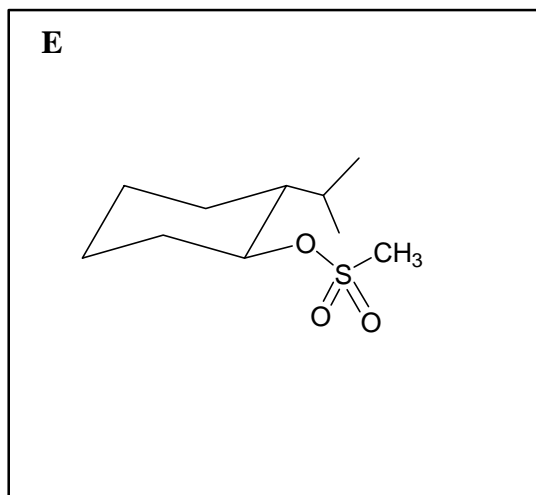
Un reactivo utilizado para convertir el grupo alcohol en un buen grupo saliente es el **cloruro de metansulfonilo**, obteniéndose como producto un sulfonato en lugar de un éster.

Se realiza la reacción que mostramos a continuación:

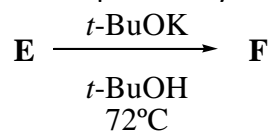


(h) Dibuja la estructura del **confórmero** más estable del compuesto **E**.

5 Marcas

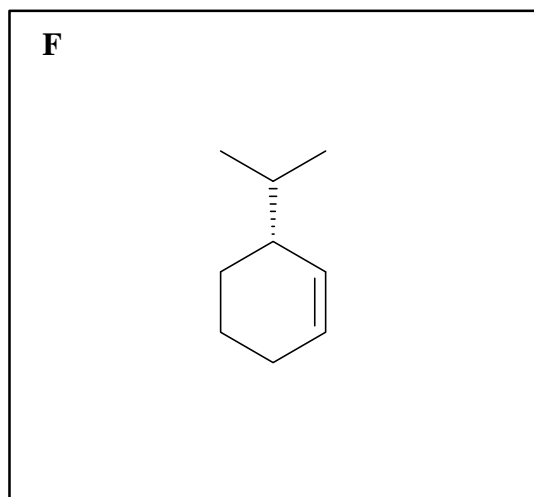


La reacción del compuesto **E** con una base fuerte y calor da un único producto **F**; el mecanismo es concertado y se verifica experimentalmente que la velocidad es proporcional a la concentración del compuesto **E** y a la concentración de la base.



(i) Dibuja la estructura del compuesto **F**.

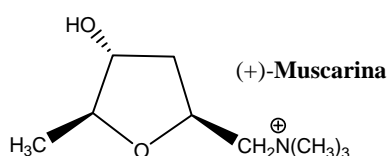
5 Marcas



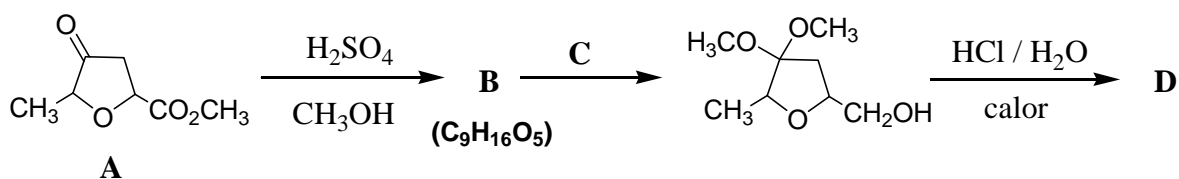
EJERCICIO 2 (47 Marcas, 7%)

a	b	c	d	e	f	TOTAL	%
13	10	3	6	5	10	47	7

La actividad neurotóxica de **(+)-muscarina** se ha convertido en objeto de intensa investigación orientada hacia la síntesis de estereoisómeros que permitan estudiar sus reacciones con los receptores del sistema nervioso. La estructura de dicha sustancia se indica a continuación:



En el siguiente esquema se indica la secuencia sintética para la obtención del precursor de la **(+)-muscarina**.

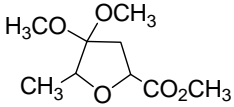
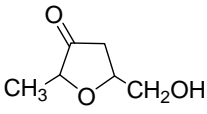


- (a) Dibuja las estructuras del intermediario **B**, la estructura del producto **D** y escribe el reactivo **C**, indicando el **solvente de reacción**, en los correspondientes recuadros.

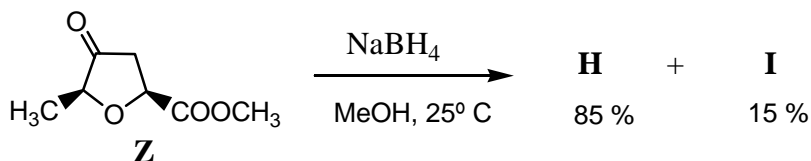
Intermediario y producto: 5 Marcas cada estructura correcta

Reactivo: 3 Marcas

Marcas Totales 13

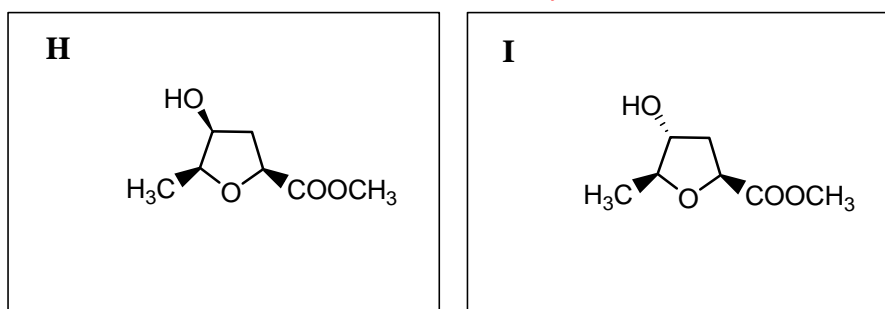
<p>B</p> 	<p>D</p> 	<p>C</p> <p style="text-align: center;">LiAlH₄, THF anhidro</p>
---	---	---

El compuesto **Z**, que es uno de los estereoisómeros de **A**, se lo trata con NaBH₄ como se indica en el siguiente esquema:



(b) Dibuja las estructuras de **H** e **I** en los correspondientes recuadros, sabiendo que ambos compuestos presentan la misma fórmula molecular: $C_7H_{12}O_4$.

5 Marcas cada estructura correcta; Marcas Totales 10

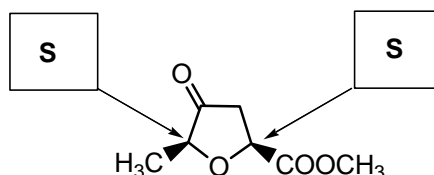


(c) ¿Qué relación estereoisomérica existe entre **H** e **I**? Marca con una cruz (**X**) la respuesta correcta. **3M**

- | | | | |
|---|--------------------------|---|-------------------------------------|
| (1) H e I son enantiómeros | <input type="checkbox"/> | (2) H e I son diastereoisómeros | <input checked="" type="checkbox"/> |
| (3) H e I son la misma molécula | <input type="checkbox"/> | (4) H e I son conformeros | <input type="checkbox"/> |

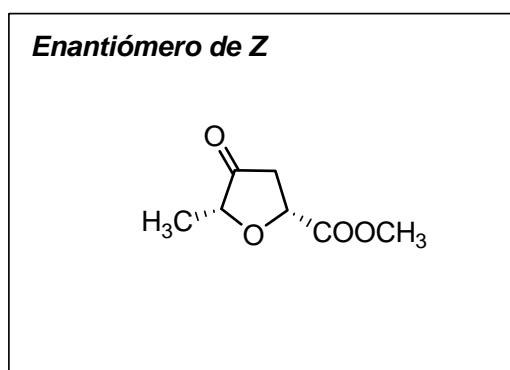
(d) Determina la configuración absoluta de los centros estereogénicos presentes en el compuesto indicado abajo y escribe dicha configuración en los correspondientes recuadros.

3 Marcas cada configuración absoluta correcta; Marcas Totales 6



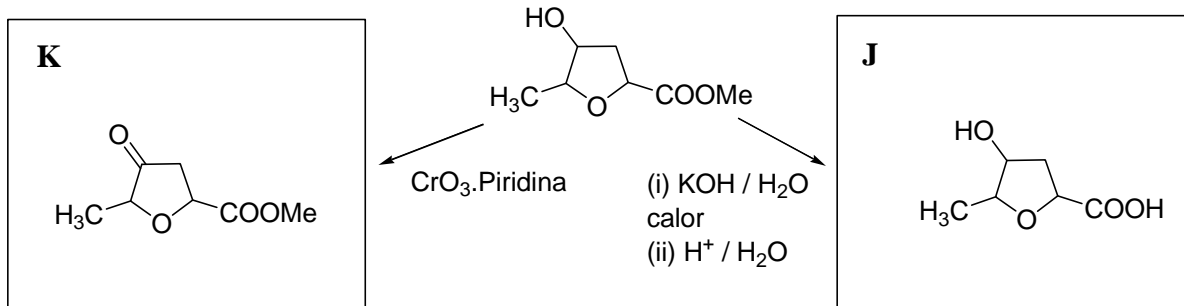
(e) Dibuja la estructura del enantiómero del compuesto **Z** en el correspondiente recuadro.

5 Marcas



(f) Mediante las dos reacciones esquematizadas abajo, se obtienen los productos **J** y **K**, respectivamente. Dibuja sus estructuras.

5 Marcas cada estructura correcta; Marcas Totales 10



Ejercicio 3

DATOS

Especie	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	pK_{a4}
H_2CO_3	6,37	10,33		
EDTA (H_4Y)	2,00	2,67	6,27	10,95

$Ca(OH)_2$	$pK_{ps} = 5,30$
$Mg(OH)_2$	$pK_{ps} = 11,25$
Ag_2CrO_4	$pK_{ps} = ALGO$

EJERCICIO 3 (69 Marcas, 13%)

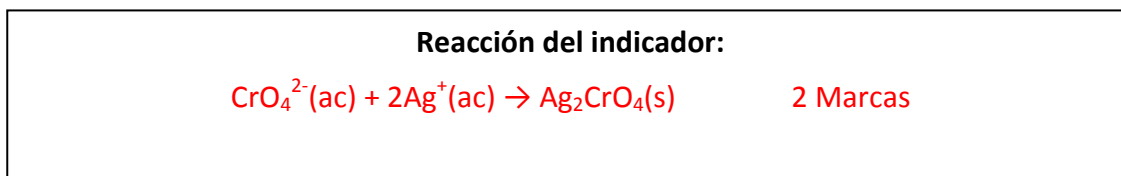
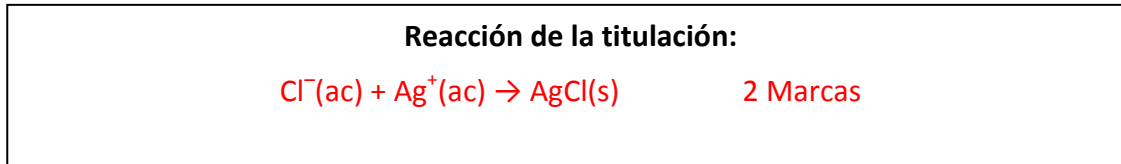
a(i)	a(ii)	b(i)	b(ii)	b(iii)	b(iv)	c(i)	c(ii)	c(iii)	d	e	f	TOTAL	%
4	5	6	5	6	12	5	3	7	8	5	3	69	13

Se realizaron análisis sobre una muestra de agua de pozo extraída de la zona norte de la provincia de Santa Fe, a fin de corroborar su aptitud para consumo humano, utilizando técnicas normalizadas de análisis APHA (2005). Para que el agua sea apta para consumo humano, los parámetros analizados deben cumplir los valores límites obligatorios de la Ley 11.220.

En este ejercicio deberás procesar los datos experimentales de algunas de las determinaciones realizadas. En la carátula del ejercicio encontrarás información que puede resultarte útil.

- (a) La determinación de cloruros se realizó por el método volumétrico de Mohr. Para una alícuota de 100 mL de agua se emplearon 3,80 mL de una solución de nitrato de plata $0,0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para llegar al punto final del indicador K_2CrO_4 .

- i. Escribe las ecuaciones químicas balanceadas que representan tanto a la reacción de titulación como a la reacción del indicador.



- ii. Determina la concentración de cloruro presente en la muestra, expresando la misma en $\text{mg}(\text{Cl}^-)\cdot\text{L}^{-1}$.

$$3,80 \text{ mL Ag}^+ * 0,05 \text{ mmol/mL Ag}^+ = 0,190 \text{ mmol Ag}^+ = 0,190 \text{ mmol Cl}^-$$

2 marcas

$$0,190 \text{ mmol Cl}^- * 1/100 \text{ mL} = 0,00190 \text{ mmol Cl}^-/\text{mL} \quad 1 \text{ marca}$$

$$0,00190 \text{ mmol/mL} * 35,45 \text{ mg/mmol} * 10^3 \text{ mL/L} = \mathbf{67,4 \text{ mg Cl}^-/\text{L}} \quad 2 \text{ marcas}$$

Total: 5 marcas (-2 por error no significativo en resultado)

Parámetro	Unidad	Valor obtenido
Cloruro (Cl ⁻)	mg(Cl ⁻)/L	67,4 mg Cl ⁻ /L

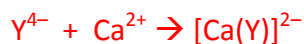
(b) La denominada “dureza” del agua se debe a la presencia de sales de calcio y de magnesio disueltas. La “dureza total” representa a la suma de las concentraciones de los cationes calcio y magnesio, expresada en mg(CaCO₃).L⁻¹. Para determinar tanto la dureza total como las concentraciones individuales de dichos cationes, se procedió de la manera siguiente:

- Una alícuota de 50,0 mL de la muestra de agua se reguló (ajustó) a pH = 10 y se tituló con una solución de EDTA 0,0100 mol.L⁻¹ empleándose 11,70 mL hasta viraje del indicador NET (negro de eriocromo T). A este pH se complejan ambos cationes (Ca²⁺ + Mg²⁺).
- Otra alícuota de 100,0 mL se reguló (ajustó) a pH = 12 (a este pH uno de los cationes precipita selectiva y cuantitativamente) y se tituló con la misma solución de EDTA empleándose 18,60 mL hasta viraje del indicador murexida.
 - i. Escribe las ecuaciones químicas balanceadas que representan a las reacciones que tuvieron lugar en la titulación a pH = 10. (¡Puede ser una o más reacciones!). Ten en cuenta que en los complejos formados, el EDTA se halla siempre en su forma completamente desprotonada (esto es, Y⁴⁻).



3 Marcas cada reacción. 6 Marcas totales.

- ii. Escribe las ecuaciones químicas balanceadas que representan a las reacciones que tuvieron lugar en la titulación a pH = 12. (¡Puede ser una o más reacciones!). Ten en cuenta que en los complejos formados, el EDTA se halla siempre en su forma completamente desprotonada (esto es, Y^{4-}).



5 Marcas. 2 marcas si emplea cualquier anión protonado del EDTA. 0 marcas si consigna al Mg^{2+} .

- iii. Determina la dureza total de la solución, expresada en $mg(CaCO_3).L^{-1}$.

1 mol EDTA equivale a 1 mol Ca^{2+}

1 mol EDTA equivale a 1 mol Mg^{2+}

$11,7\text{mL EDTA} * 0,01\text{ M} = 0,117\text{ mmol } (Ca^{2+} + Mg^{2+})$

$0,117\text{ mmol} * 10^3\text{ mL}/50\text{ mL Sol} * 100\text{ mg}/\text{mmol } CaCO_3 = 234,0\text{ mg}/L\text{ } CaCO_3$

4 Marcas desarrollo, 2 marcas resultado presentado al final. 6 Marcas totales.

(-2 por error no significativo en resultado)

- iv. Determina la concentración de calcio, expresada en $mg(Ca).L^{-1}$, y la de magnesio, expresada en $mg(Mg).L^{-1}$.

En la segunda titulación se determina calcio, ya que el magnesio precipita como $Mg(OH)_2$ a $pH = 12$ [se deduce de los valores de pK_{ps} consignados al final y se consigna en el subítem (i)].

$$18,60 \text{ mL EDTA} * 0,0100 \text{ mmol/mL EDTA} = 0,186 \text{ mmol EDTA} = 0,186 \text{ mmol Ca}^{2+}$$

3 marcas

$$0,186 \text{ mmol Ca}^{2+} * 40,0 \text{ mg/mmol} * 1/100\text{mL} * 10^3 \text{ mL/L} = \mathbf{74,4 \text{ mg/L Ca}^{2+}}$$

2 marcas

Ahora se determina magnesio por diferencia:

Para 100 mL de muestra, en la primera titulación se hubieran gastado: $2 * 11,70 \text{ mL EDTA} = 23,40 \text{ mL}$.

1 marca

$$23,40 \text{ mL} - 18,60 \text{ mL} = 4,80 \text{ mL de EDTA corresponden a Mg}^{2+}$$

1 marca

$$4,80 \text{ mL} * 0,0100 \text{ mmol/mL} * 10^3 \text{ mL L}^{-1}/100\text{mL} * 24,3 \text{ mg/mmol Mg}^{2+} = \mathbf{11,7 \text{ mg/L Mg}^{2+}}$$

5 marcas

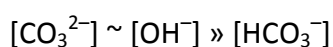
Total: 12 marcas (−2 por error no significativo en Ca^{2+} y −3 en Mg^{2+})

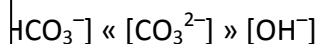
Parámetro	Unidad	Valor obtenido
Dureza total	$mg(CaCO_3).L^{-1}$	234
Calcio	$mg(Ca).L^{-1}$	74,4
Magnesio	$mg(Mg).L^{-1}$	11,7

(c) La alcalinidad es una medida de la capacidad del agua para neutralizar ácidos y se debe fundamentalmente a la presencia de iones tales como carbonato, hidrógeno carbonato (HCO_3^-) e hidróxido. La llamada *alcalinidad total* se determina midiendo la cantidad de ácido (por ej. HCl) necesaria para llevar una muestra de agua hasta $pH = 4,2$. El resultado se expresa en $mg(CaCO_3) .L^{-1}$.

Al efecto de su determinación, una alícuota de 100 mL de la muestra de agua de $pH = 7,6$ se tituló con una solución de HCl $0,0980 \text{ mol.L}^{-1}$, empleándose 4,90 mL para llegar al punto de viraje del indicador verde de bromocresol (intervalo de viraje: $pH = 3,8-5,4$).

i. Para los iones mencionados en este ítem, marca con una cruz (X) la relación entre sus concentraciones en la muestra analizada que consideres correcta.









5 marcas

- ii. Escribe la(s) ecuación(es) química(s) balanceada(s) que representa(n) a la titulación [según tu respuesta al subítem (i)].



3 Marcas. Se acepta H_2CO_3 como producto. 0 marcas si titula HCO_3^- y otras especies.

- iii. Completa la tabla relacionada con la determinación de alcalinidad de la muestra. Usa el recuadro siguiente para mostrar tus cálculos.

Cálculos de HCO_3^- y CO_3^{2-} :

A pH = 7,6 hay cantidad despreciable de carbonatos disueltos: **0 mg/L CO_3^{2-}** 1 marca

La alcalinidad total está dada esencialmente por los hidrógeno carbonatos disueltos:

Cálculo de concentración de HCO_3^- :

$$4,90 \text{ mL} * 0,0980 \text{ mmol/mL}(\text{HCO}_3^-) * 61 \text{ mg/mmol}(\text{HCO}_3^-) * 10^3 \text{ mL L}^{-1}/100 \text{ mL} =$$

$$= \mathbf{293 \text{ mg}(\text{HCO}_3^-)/\text{L}} \quad \text{3 marcas}$$

Cálculos de alcalinidad Total:

$$4,90 \text{ mL} / 2 * 0,0980 \text{ mmol/mL}(\text{HCO}_3^-) * 100 \text{ mg/mmol}(\text{CaCO}_3) * 10^3 \text{ mL L}^{-1}/100 \text{ mL} =$$

$$= \mathbf{240 \text{ mg}(\text{CaCO}_3)/\text{L}} \quad \text{3 marcas}$$

Total: 7 marcas (-2 por error no significativo en HCO_3^- y -2 en CaCO_3)

Parámetro	Unidad	Valor obtenido
Alcalinidad Total	mg(CaCO_3)/L	240,1
Carbonatos	mg(CO_3^{2-})/L	0
Hidrógeno carbonatos	mg(HCO_3^-)/L	293

- (d) Se determinaron las especies nitrogenadas presentes en la muestra de agua, obteniéndose $5,60 \text{ mg}(\text{NO}_3^-) \cdot \text{L}^{-1}$ y $0,011 \text{ mg}(\text{NO}_2^-) \cdot \text{L}^{-1}$. Para determinar la concentración de catión amonio se utilizó un método colorimétrico. A partir de $50,0 \text{ mL}$ de una solución patrón de amonio de $0,500 \text{ mg}(\text{N}) \cdot \text{L}^{-1}$ y $50,0 \text{ mL}$ de una muestra de agua, se agregó a cada una un reactivo cromógeno que forma un complejo de color amarillo con el amonio y se las enrasó a 100 mL . Se leyeron las absorbancias en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 425 nm , utilizando una cubeta de 1 cm de paso óptico, obteniéndose un valor de $0,392$ para el patrón y $0,281$ para la muestra, tratada de la misma manera. Suponiendo que se cumple la Ley de Beer, determina la concentración de amonio en la muestra expresada en $\text{mg}(\text{NH}_4^+) \cdot \text{L}^{-1}$.

$$\frac{0,392}{0,281} = \frac{\epsilon_{\lambda} b 0,50 \text{ mg N/L}}{\epsilon_{\lambda} b C_x} = \frac{0,50 \text{ mg N/L}}{C_x}$$

$$\frac{0,392}{0,281} = \frac{0,50 \text{ mg N/L}}{C_x} \Rightarrow C_x = 0,359 \text{ mg N/L}$$

$$0,359 \text{ mg N/L} \times \frac{18,0 \text{ mg NH}_4^+}{14,0 \text{ mg N}} = 0,46 \text{ mg NH}_4^+ / \text{L}$$

Total: 8 marcas (5 por cálculo de conc. de N y 3 por cálculo de conc. de amonio)

Parámetro	Unidad	Valor obtenido
Amonio	$\text{mg}(\text{NH}_4^+) \cdot \text{L}^{-1}$	0,46

- (e) Las aguas contienen principalmente aniones carbonato, hidrógeno carbonato, sulfato y cloruro, y cationes calcio, magnesio, sodio y potasio. Realiza un balance de cargas con el que estimarías la concentración de sodio. ¡No es necesario que determines esta concentración numéricamente!

milimoles Aniones / L = milimoles Cationes / L

[Moles/L] $(\text{Cl}^- + 2 * \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3\text{H}^- = 2 * \text{Ca}^{2+} + 2 * \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$

5 Marcas

- (f) Con los resultados obtenidos en cada uno de los puntos anteriores, ayúdate del siguiente protocolo para determinar si el agua analizada es apta para consumo humano según los límites máximos permitidos.

Determinación	Unidad	Valor hallado	Límites máximos Permitidos*
pH	Unidades de pH	7,6	No regulado
<i>Turbidez</i>	U.N.T.	0,55	2
Conductividad	$\mu\text{mhos cm}^{-1}$	710	No regulado
Residuos secos	mg/L secado a 180°C	472,5	1500
Alcalinidad	mg(CaCO_3)/L	240,1	No regulado
Carbonatos	mg(CO_3^{2-})/L	0	No regulado
Bicarbonatos	mg(HCO_3^-)/L	292,9	No regulado
Dureza Total	mg(CaCO_3)/L	234	500
Calcio	mg(Ca^{2+})/L	74,4	250
Magnesio	mg(Mg^{2+})/L	11,7	50
Sodio	mg(Na^+)/L	77,6	200
Potasio	mg(K^+)/L	12,3	No regulado
Sulfato	mg(SO_4^{2-})/L	80,1	400
Cloruro	mg(Cl^-)/L	67,4	400
Nitratos	mg(NO_3^-)/L	5,6	45
Nitritos	mg(NO_2^-)/L	0,011	0,1
Amonio	mg(NH_4^+)/L	0,46	0,5

¿El agua analizada es apta para consumo?

SI

NO

3 Marcas

*Límites Obligatorios según Ley 11220, Ente Regulador de Servicios Sanitarios de la Provincia de Santa Fe.

Ejercicio 4

DATOS

- Propiedades del propano:
 - Temperatura de ebullición a 1 atm: $T_{\text{eb}}(1 \text{ atm}) = -42,1 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - Densidad en estado líquido a 25°C : $0,5 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Propiedades del agua:
 - Presión de vapor a $25 \text{ }^\circ\text{C}$: $p^*(25^\circ\text{C}) = 0,0311 \text{ atm}$
- Para la reacción en fase gas: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH}$, la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura (en Kelvin) es: $\ln(K) = 2,0352 - 4304,12/T$
- Considerar que toda fase gas se comporta como gas ideal.

Entalpías de formación a 25°C :

Sustancia	$\Delta_f H_m^0$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
C_3H_8 (gas)	-83,991
O_2 (gas)	0
H_2O (líquido)	-286,043
CO_2 (gas)	-386,221

EJERCICIO 4 (133 Marcas, 9%)

a	b	c	di	dii	ei	eii	f	g	TOTAL	%
10	15	8	20	10	5	15	20	30	133	9

En Argentina existe una red de gas natural que abastece de este combustible a una proporción considerable de la población del país. No obstante, para aquellos donde la red de gas natural no llega a sus domicilios, se comercializa gas envasado en cilindros. Los más grandes, de 90 litros, contienen 45 kilogramos de propano a 14 atm y 25 °C.

- (a) De las opciones listadas a continuación, marca con una cruz (X) la que creas que corresponde al estado de agregación del propano dentro del cilindro en estas condiciones y su correspondiente justificación.

10 Marcas

Gas, ya que la temperatura de 25 °C es mayor a la temperatura de ebullición (−42,1 °C a 1 atm).

Líquido, ya que el propano licúa a $p > 1$ atm a esa temperatura.

Líquido, ya que el volumen corresponde al que ocupa esa masa de propano en dicho estado.

Equilibrio líquido-vapor, ya que el volumen del cilindro es menor al correspondiente para el propano en fase gaseosa (1785 L).

- (b) Para disponer de dicho combustible en una vivienda se realiza un tendido de cañerías que distribuyen el propano gaseoso hacia los lugares de uso (cocina, calefón o termotanque, calefactores). El cilindro contenedor se localiza en una casilla bien ventilada en el exterior de la vivienda y está conectado a la cañería a través de un regulador de presión que controla la expansión del propano, lo cual ocurre cuando se abre una llave de gas en el lugar de uso.

Indica con una cruz (X) qué podría esperarse en cuanto al intercambio de calor con el medio ambiente durante este proceso de descompresión isotérmica.

El propano cede calor al medio ambiente (proceso exotérmico).

El propano toma calor del medio ambiente (proceso endotérmico).

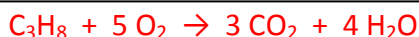
El propano no intercambia calor con el medio ambiente pero sí trabajo.

El propano no intercambia calor ni trabajo con el medio ambiente.

Ninguna de estas opciones.

15 Marcas

- (c) En las viviendas el propano se utiliza para obtener energía en forma de calor, para lo cual se produce su combustión completa con oxígeno del aire. Escribe la ecuación balanceada de la reacción de combustión.



(8 Marcas, 1 marcas si está mal balanceada)

- (d) Suponiendo que el aire está formado sólo por O_2 y N_2 , siendo la fracción molar de O_2 igual a 0,2 y que reaccionan cantidades estequiométricas de C_3H_8 y O_2 , responde lo siguiente:

- i. ¿Qué masa de aire es necesaria para consumir totalmente el propano contenido en un cilindro?

Cálculo de la masa de aire (m_{aire}):

La cantidad de propano (P) en el cilindro puede calcularse con la masa (m) y la

masa molar (M), resultando: $n_p^0 = \frac{m_p}{M_p} = \frac{45000 \text{ g}}{44,0 \text{ g/mol}} = 1022,7 \text{ mol}$

A partir del balance de masa de la reacción se puede obtener el avance (ε):

$$n_p = 0 = n_p^0 - \varepsilon \Rightarrow \varepsilon = n_p^0 = 1022,7 \text{ mol} \quad (8 \text{ marcas})$$

y de éste puede calcularse la cantidad de O_2 necesaria para reaccionar con el propano:

$$n_{\text{O}_2} = 0 = n_{\text{O}_2}^0 - 5\varepsilon \Rightarrow n_{\text{O}_2}^0 - 5\varepsilon = 5113,5 \text{ mol} \quad (5 \text{ marcas})$$

Luego, teniendo en cuenta que $x_{\text{O}_2} = 0,2 \Rightarrow x_{\text{N}_2} = 1 - x_{\text{O}_2} = 0,8$ (2 marcas)

por lo cual $\frac{n_{\text{N}_2}^0}{n_{\text{O}_2}^0} = \frac{x_{\text{N}_2}^0}{x_{\text{O}_2}^0} = \frac{0,8}{0,2} = 4 \Rightarrow n_{\text{N}_2}^0 = 4n_{\text{O}_2}^0 = 20454 \text{ mol}$ (2 marcas)

Finalmente, puede calcularse la masa de aire según:

$$m_{\text{aire}} = n_{\text{N}_2}^0 M(\text{N}_2) + n_{\text{O}_2}^0 M(\text{O}_2) = 20454 \text{ mol} \times 28,0 \text{ g/mol} + 5113,5 \text{ mol} \times 32,0 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{aire}} = 736 \text{ kg} \quad (3 \text{ marcas})$$

20 Marcas Totales

(cualquier otro desarrollo en que se llegue al resultado final es considerado válido)

- ii. ¿Si se supone que el aire se comporta como un gas ideal, qué volumen (expresado en m^3) ocuparía dicha masa a 1 atm y 25 °C?

Cálculo del volumen de aire (V):

Suponiendo que el aire se comporta como gas ideal:

$$V = \frac{(n_{N_2}^0 + n_{O_2}^0)RT}{p} = \frac{25568 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atmL}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \cdot 298 \text{ K}}{1 \text{ atm}}$$

$V = 625856 \text{ L}$

7 marcas por desarrollo

$V = 626 \text{ m}^3$

3 marcas por presentar resultado en unidades solicitadas

10 Marcas Totales

(e) Si la combustión del ítem (d) se produce completamente y en cantidades estequiométricas de reactivos a temperatura constante de 25 °C y presión constante de 1 atm, responde:

i. De las opciones siguientes, indica con una cruz (X) qué compuestos estarán presentes en el sistema final.

CO₂, H₂O

CO₂, H₂O, N₂

CO₂, H₂O, N₂, O₂

CO₂, H₂O, N₂, O₂, C₃H₈

Ninguna de las opciones anteriores.

5 Marcas

ii. Teniendo en cuenta que parte del agua generada se condensa, ¿cuál será la presión parcial del agua en el sistema final a 25°C? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

15 Marcas

$$p(H_2O) = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p = \left(\frac{4}{7} \right) p = 0,571 \text{ atm}$$

$$p(H_2O) = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p = \left(\frac{4}{27} \right) p = 0,148 \text{ atm}$$

$$p(H_2O) = \left(\frac{n_{H_2O}}{n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO_2}} \right) p_{H_2O}^*(25^\circ C) = 0,0046 \text{ atm}$$

$$p(H_2O) = p_{H_2O}^*(25^\circ C) = 0,031 \text{ atm}$$

Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

(f) ¿Cuánta energía se transfiere como calor en la combustión de 1,00 mol de propano a 25 °C y 1 atm? Para este cálculo puedes despreciar la cantidad de agua en fase gaseosa y suponer que 1 atm ≈ 1 bar.

$$\Delta_c H_m(298,15K) = \sum_i v_i \Delta_f H_i(298,15K) \text{ y a } p = \text{cte.} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}, Q_p = \Delta_c H_m^0$$

A 298,15 K,

$$\Delta_c H_m(298,15K) = 3\Delta_f H(CO_2, g) + 4\Delta_f H(H_2O, l) - 5\Delta_f H(O_2, g) - \Delta_f H(C_3H_8, g)$$

15 marcas

$$\Delta_c H_m(298,15K) = 3(-386,221kJ.mol^{-1}) + 4(-286,043kJ.mol^{-1}) - 5.0kJ.mol^{-1} + 83,991kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta_c H_m(298,15K) = -2219kJ.mol^{-1}$$

4 marcas

$$Q = -2219kJ.mol^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

Ante la problemática del calentamiento global, se evalúa la posibilidad de reciclar el CO_2 previa separación de los gases que lo acompañan.

Para ello se planea transformarlo nuevamente en combustible (ácido fórmico) por reducción con H_2 en fase gaseosa y en cantidades estequiométricas a 10 atm, mediante la reacción catalizada: $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons HCOOH$, la cual alcanza el equilibrio rápidamente.

- (g) Calcula la temperatura requerida para que la fracción molar de ácido fórmico sea igual a 0,25.

La constante de equilibrio puede escribirse en términos de las fracciones molares según:

$$K(T) = \frac{y(\text{HCOOH})}{y(\text{CO}_2)y(\text{H}_2)} \cdot \frac{p^0}{p} \quad 8 \text{ marcas}$$

Como CO_2 y H_2 están en cantidades estequiométricas: $y(\text{CO}_2) = y(\text{H}_2)$ 8 marcas

Entonces:
$$K(T) = \frac{y(\text{HCOOH})p^0}{[y(\text{CO}_2)]^2 p} \quad 2 \text{ marcas}$$

Como $y(\text{CO}_2) + y(\text{H}_2) + y(\text{HCOOH}) = 1$, $y(\text{CO}_2) = \frac{1 - y(\text{HCOOH})}{2}$ 2 marcas

$$K(T) = \frac{4y(\text{HCOOH})p^0}{[1 - y(\text{HCOOH})]^2 p} \quad 1 \text{ marca}$$

Para lograr $y(\text{HCOOH}) = 0,25$ a 10 atm, de la expresión anterior se calcula $K(T)$:

$$K(T) = 0,178 \quad 3 \text{ marcas}$$

De la expresión de K vs. T puede despejarse la temperatura solicitada:

$$T = -4304,12 / [\ln(K) - 2,0352] \quad 4 \text{ marcas}$$

Reemplazando $K=0,178$ en la expresión anterior resulta:

$$T = 1144 \text{ K} \quad 2 \text{ Marcas}$$

30 Marcas Totales

Ejercicio 5

DATOS

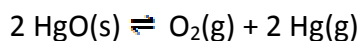
- Considera $\Delta_f H^0$ y $\Delta_f S^0$ de reacción independientes de T.
- Considera que la fase gas se comporta como ideal.

Sustancia	$\Delta_f H_m^0$ (J.mol ⁻¹)	$\Delta_f S_m^0$ (J.K ⁻¹ mol ⁻¹)
HgO (sólido)	-90374,0	-107,5
O ₂ (gas)	0	0
Hg (gas)	60798,0	132,7

EJERCICIO 5 (52 Marcas, 8%)

a(i)	a(ii)	a(iii)	a(iv)	a(v)	b(i)	b(ii)	TOTAL	%
8	16	6	2	8	8	4	52	8

En un sistema cerrado, rígido y previamente evacuado, cuyo volumen es de 980 litros se colocan 7,5 kilogramos de óxido de mercurio. Se eleva la temperatura a 350 °C y se mantiene constante mediante una fuente externa. A dicha temperatura se produce la descomposición del óxido de mercurio para dar oxígeno y mercurio.



(a) Considerando que se alcanza el equilibrio químico y que las únicas sustancias presentes en la fase gas son aquellas formadas en la descomposición del óxido, calcula:

i. La composición, en fracción molar, de la fase gaseosa.

A partir del balance de masa / estequiometría de la reacción podemos plantear:

$$n_{\text{Hg}}^g = n_{\text{Hg}}^{0,g} + \varepsilon = \varepsilon$$

$$n_{\text{O}_2}^g = n_{\text{O}_2}^{0,g} + \frac{1}{2} \varepsilon = \frac{1}{2} \varepsilon$$

$$n_{\text{HgO}}^s = n_{\text{HgO}}^{0,s} - \varepsilon = n_{\text{HgO}}^0 - \varepsilon$$

$$n_T^g = n_{\text{Hg}}^g + n_{\text{O}_2}^g = \varepsilon + \frac{1}{2} \varepsilon = \frac{3}{2} \varepsilon$$

4 marcas

definiendo $y_i = \frac{n_i^g}{n_T^g}$, entonces:

$$y_i = \frac{n_i^g}{n_T^g}$$

$$y_{\text{Hg}} = \frac{n_{\text{Hg}}^g}{n_T^g} = \frac{\varepsilon}{\frac{3}{2} \varepsilon} = \frac{2}{3}$$

$$y_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}^g}{n_T^g} = \frac{\frac{1}{2} \varepsilon}{\frac{3}{2} \varepsilon} = \frac{1}{3}$$

4 marcas

8 Marcas Totales

ii. La constante de equilibrio de la reacción a la temperatura del sistema.

$$\ln K(T) = -\Delta G(T)/RT$$

Es posible calcular $\Delta G(T)$ a partir de la entalpía de reacción, ΔH y la entropía de reacción, ΔS , ambas calculadas a partir de los datos de reacciones de formación a la temperatura del sistema: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

$$\begin{aligned}\Delta H_m^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f H_i = 2\Delta_f H(\text{Hg}) + \Delta_f H(\text{O}_2) - 2\Delta_f H(\text{HgO}) \\ &= 2x(60798 + 0 - (-90374)) \text{ J/mol} = 302344 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

4 marcas

$$\begin{aligned}\Delta S_m^0 &= \sum_i \nu_i \Delta_f S_i = 2\Delta_f S(\text{Hg}) + \Delta_f S(\text{O}_2) - 2\Delta_f S(\text{HgO}) \\ &= 2x(132,7 + 0 - (-107,5)) \text{ J/K.mol} = 480,4 \text{ J/K.mol}\end{aligned}$$

4 marcas

Luego y considerando ΔH y ΔS independientes de T , calculamos $\Delta G(623,15 \text{ K})$:

$$\Delta G = 2x151172 \text{ J/mol} - 623,15 \text{ K} \cdot 2x240,2 \text{ J/K.mol} = 2x1491,4 \text{ J/mol}$$

4 marcas

$$\ln K(623,15 \text{ K}) = 1491,4 \text{ J mol}^{-1} / (8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 623,15 \text{ K}) = -0,2878$$

$$K(623,15 \text{ K}) = 0,750^2 = 0,5625$$

4 marcas

16 Marcas Totales

iii. La presión del sistema (en atmósferas).

A partir de la expresión de la constante de equilibrio:

$$K(T) = p(\text{Hg}) p(\text{O}_2)^{1/2} = p(\text{Hg}) p(\text{O}_2)^{1/2} = y(\text{Hg}) y(\text{O}_2) (p/p^0)^{3/2}$$

$$= (2/3)(1/3)^{1/2} (p/p^0)^{3/2} = 0,3849 (p/p^0)^{3/2} \quad (\text{Sea } p^0 = 1 \text{ atm}) \quad (4 \text{ marcas})$$

Luego:

$$\frac{p}{p^0} = \left(\frac{K(623,15 \text{ K})}{0,3849} \right)^{2/3} = \left(\frac{0,750}{0,3849} \right)^{2/3} = 1,560 \Rightarrow p = 1,560 \text{ atm} \quad 2 \text{ marcas}$$

6 Marcas Totales

iv. La presión parcial (en atmósferas) de cada uno de los componentes

Según la Ley de Dalton,

$$p(\text{Hg}) = y(\text{Hg}) p = (2/3) 1,560 \text{ atm} = 1,040 \text{ atm}$$

$$p(\text{O}_2) = y(\text{O}_2) p = (1/3) 1,560 \text{ atm} = 0,520 \text{ atm} \quad 2 \text{ marcas}$$

Aclaración: Se considerará correcto el cálculo, cualquiera sea el valor de la fracción molar de Hg y O₂ y Presión total del sistema que se utilice.

2 Marcas Totales

- v. Calcula el número de moles de Hg y la conversión (porcentual) de óxido de mercurio en el equilibrio.

A partir del volumen ocupado por el gas y suponiendo comportamiento ideal de la fase gaseosa, es posible calcular la cantidad total de sustancia en la misma.

$$n_T^g = \frac{pV}{RT} = \frac{1,560 \text{ atm} \cdot 980 \text{ L}}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 623,15 \text{ K}} = 29,88 \text{ mol} \quad 2 \text{ marcas}$$

Utilizando nuevamente el balance de masa:

$$n_T^g = n_{\text{Hg}}^g + n_{\text{O}_2}^g = \varepsilon + (1/2)\varepsilon = \frac{3}{2}\varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{2}{3} n_T^g = \frac{2}{3} 29,88 \text{ mol} = 19,92 \text{ mol}$$

2 marcas

Sea la conversión de HgO, $\alpha(\text{HgO}) = 100(n_{\text{HgO}}^0 - n_{\text{HgO}}^s) / n_{\text{HgO}}^0$. Teniendo en cuenta el BM (ver a)

$$a(\text{HgO}) = 100 \frac{\varepsilon}{\frac{m_{\text{HgO}}^0}{M_{\text{HgO}}}} = 100 \frac{19,92 \text{ mol}}{\frac{7500 \text{ g}}{216,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 100 \frac{19,92 \text{ mol}}{34,63 \text{ mol}} = 57,5\% \quad 4 \text{ marcas}$$

8 Marcas Totales

- (b) Si se coloca inicialmente N₂ en el sistema bajo las mismas condiciones de temperatura del punto (a),

- i. Indica con una cruz (X) qué es de esperar que ocurra con el número de moles de Hg en el equilibrio.

8 Marcas

- Se duplica

- Aumenta, ya que aumenta el número de moles en fase gas

- Disminuye, porque la reacción es con aumento del número de moles en fase gas

OLIMPIADA IBEROAMERICANA DE QUÍMICA 2012



- No se modifica porque es sólo dependiente de la temperatura

ii. Indica con una cruz (X) qué es de esperar que ocurra con la presión total dentro del recipiente.

4 Marcas

- Aumenta, ya que aumenta el número de moles en fase gas

- No se modifica, porque el nitrógeno es un gas inerte

- Disminuye, porque disminuye la conversión

- No se modifica porque la presión del sistema queda definida por el valor de la constante de equilibrio

Ejercicio 6

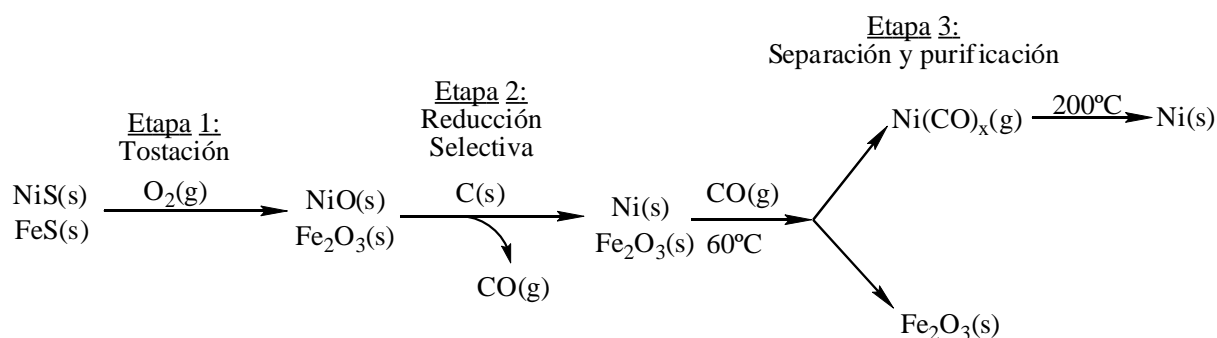
DATOS

- Datos del NiO (Óxido de Niquel(II)):
 - $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ (radio iónico)
 - $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$ (radio iónico)
 - $A = 1,7476$ (constante de Madelung)
 - $n = 8$ (exponente de Born)
 - $\Delta_f H^0(\text{NiO}) = -239,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Datos del Ni (Niquel metálico):
 - $r(\text{Ni}) = 1,25 \text{ \AA}$ (radio atómico)
 - $EI_1(\text{Ni}) = 736,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (primer energía de ionización)
 - $EI_2(\text{Ni}) = 1752,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (segunda energía de ionización)
 - $\Delta_{\text{atom}} H^0(\text{Ni}) = 430,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Entalpía de Atomización, asociada al proceso de sublimación del metal)
- Datos del O (oxígeno monoatómico):
 - $AE_1(\text{O}) = -141,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (primer afinidad electrónica)
 - $AE_2(\text{O}) = 844,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (segunda afinidad electrónica)
- Datos del O₂ (dioxígeno):
 - $D(\text{O}_2) = 496,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Energía de Disociación de la molécula de O₂)

EJERCICIO 6 (100 Marcas, 14%)

a	b	c	d	e	f	g	h	I	TOTAL	%
5	6	10	25	5	8	6	17	18	100	14

El esquema presentado a continuación resume (de forma simplificada) los principales procesos involucrados en una potencial vía de obtención y purificación de Níquel a partir de NiS, mineral que se encuentra en la naturaleza impurificado esencialmente con compuestos de hierro.



En busca de analizar los diferentes pasos de dicho proceso, responde las siguientes preguntas:

ETAPA 1: Tostación y Formación de Óxidos:

- (a) Describe el proceso de tostación de los sulfuros metálicos de hierro y níquel empleando ecuaciones químicas balanceadas.

Tostación NiS:

$$\text{NiS(s)} + 3/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{NiO(s)} + \text{SO}_2\text{(g)}$$

Tostación FeS:

$$2\text{FeS(s)} + 7/2\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + 2\text{SO}_2\text{(g)}$$

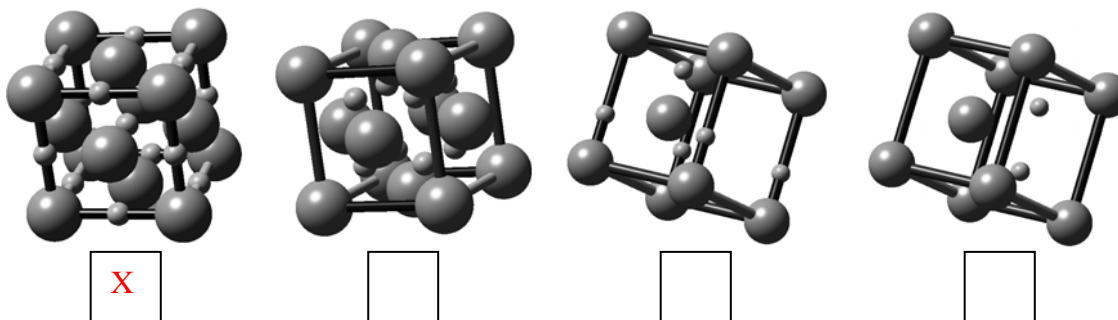
2,5 Marcas cada ecuación, 5 Marcas Totales.
 Se considera todo el puntaje si generan SO₃ en vez de SO₂ (-1 marca por no poner estados de agregación)

El NiO cristaliza en una estructura cúbica compacta (centrada en las caras) de iones O²⁻. Empleando un modelo electrostático sencillo, es posible determinar el tipo de huecos que ocupan los cationes en dicha red a partir del parámetro $\rho = r^{\text{catión}} / r^{\text{anión}}$.

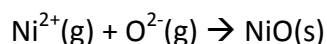
Cociente de radios	Hueco
$0,225 < \rho < 0,414$	Tetraédrico
$0,414 < \rho < 0,732$	Octaédrico
$\rho > 0,732$	Cúbico

(b) Marca con una cruz (X) la celda unidad que representa de manera razonable la estructura del NiO.

6 Marcas



Para realizar un análisis energético que permita dilucidar sobre el tipo de interacciones presentes en la red del óxido de Niquel, es muy importante poder estimar la llamada Energía Reticular del mismo (U_{ret}), o sea el cambio energético asociado a la siguiente reacción:



En una primera aproximación, la energía reticular puede pensarse como compuesta de dos términos:

$$U_{ret} = E_{el} + E_{cov}$$

Aquí, E_{el} es la contribución puramente electrostática a la energía reticular, y está originada por la interacción de cargas en el entorno de simetría de la red cristalina.

E_{cov} , por su parte, es la contribución a la estabilización de la red dada por interacciones covalentes presentes en el sólido, que dan cuenta de cierto grado de delocalización electrónica.

Una forma muy empleada para estimar la contribución electrostática (E_{el}) es el conocido modelo de Born-Landé. Dicho modelo, supone interacción puramente electrostática entre los iones de la red, y considera a los mismos esferas rígidas.

La ecuación que arroja este modelo es la siguiente:

$$U_{ret}^{BL} = -\frac{NAz^+|z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Aquí, N es la Constante de Avogadro, A (1,7476 para NiO) es la llamada Constante de Madelung, z^+ y z^- son las cargas del catión y del anión respectivamente, e es la carga del electrón, ϵ_0 ($8,8541 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$) es la permitividad del vacío, n es el llamado exponente de Born, y r_0 puede ser aproximado como la suma de los radios del anión y del catión en la red.

(c) Determine la Energía Reticular del NiO (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) empleando el modelo de Born-Landé.

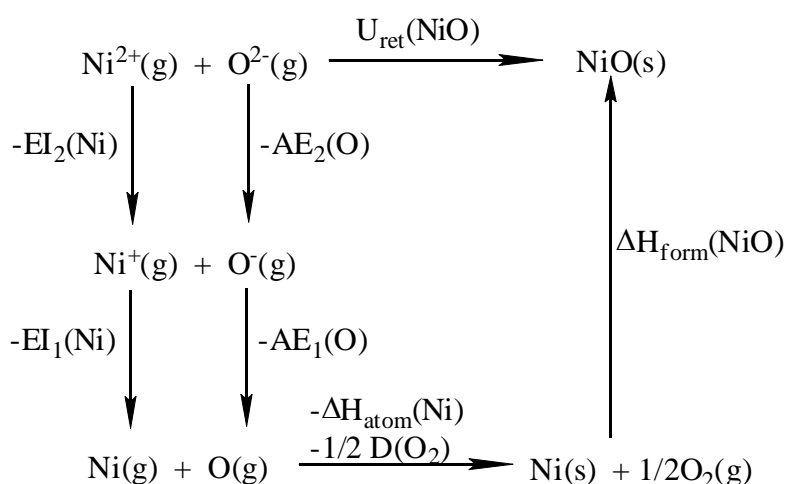
$$U_{ret}^{BL} = -\frac{NAz^+|z^-|e^2}{4\pi\epsilon_0(r^+ + r^-)}\left(1 - \frac{1}{n}\right) = -4067,5kJ.mol^{-1}$$

10 Marcas Totales

Energía Reticular: _____ kJ.mol⁻¹

Más allá del uso de modelos teóricos, la energía reticular no puede ser determinada experimentalmente de manera directa, por lo que otra forma de conocerla es empleando datos experimentales determinados para especies relacionadas (energías de ionización, afinidades electrónicas, entalpías de formación, entalpías de sublimación y energías de enlace), usando los mismos para calcularla indirectamente.

(d) Calcula la U_{ret} (en kJ.mol⁻¹) para el NiO indirectamente, empleando información experimental conocida de las especies que crea conveniente.



$$U_{ret}(\text{NiO}) = \Delta H_{form}(\text{NiO}) - \Delta H_{atom}(\text{Ni}) - 1/2 D(\text{O}_2) - AE_1(\text{O}) - AE_2(\text{O}) - EI_1(\text{Ni}) - EI_2(\text{Ni})$$

$$U_{ret}(\text{NiO}) = -4110,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4 Marcas por usar todos los datos que se requieren para resolver el problema.

2 marcas por el correcto signo para cada dato en el cálculo

4 marcas por multiplicar por 1/2 D(O₂)

3 Marcas por llegar al resultado correcto

25 Marcas Totales

Energía Reticular: _____ kJ.mol⁻¹

(e) A partir de los datos obtenidos en (c) y (d), marca con una cruz (X) la afirmación que consideres correcta. Si no pudiste calcular U_{ret} en (c) y (d), emplea los valores $U_{ret} = -6800,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y $-6870,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ respectivamente.

5 Marcas por cada correcta.

-En el NiO las interacciones electrostáticas son las predominantes y por lo tanto pueden despreciarse las interacciones covalentes.

-En el NiO las interacciones covalentes son de gran magnitud, son más importantes que las interacciones electrostáticas, y contribuyen en gran medida a la U_{ret} , por lo tanto la predicción de Born-Landé no ajusta bien al valor real de U_{ret} .

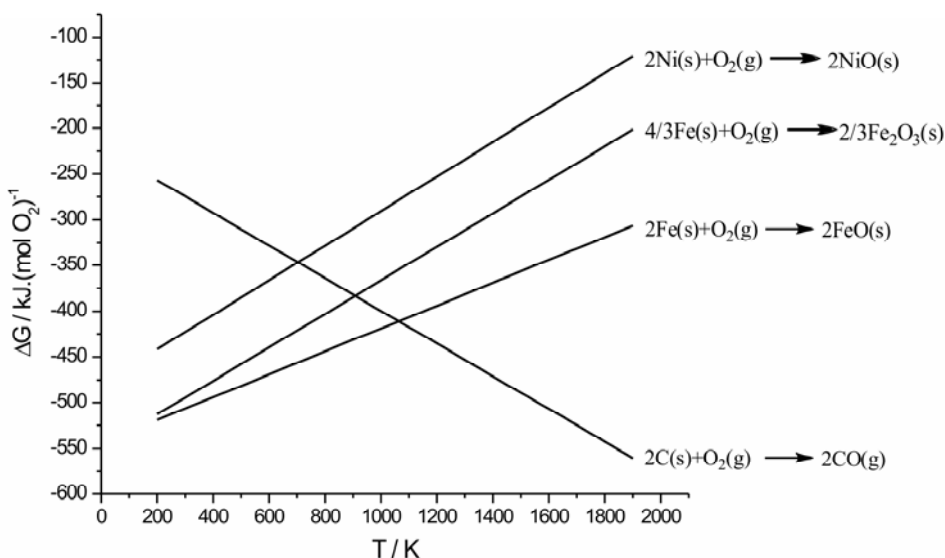
-En el NiO las interacciones covalentes son del mismo orden de magnitud que las interacciones electrostáticas.

-En el NiO las interacciones electrostáticas son dos órdenes de magnitud menores que la eventual covalencia presente en el sistema, por lo que puede modelarse el sólido razonablemente bien empleando el modelo de Born-Landé.

-Ninguna de las anteriores es correcta.

ETAPA 2: Reducción selectiva del NiO

El diagrama que se presenta a continuación, muestra la dependencia con la temperatura de ΔG para las reacciones de formación de diferentes óxidos (estandarizados por mol de O_2). La construcción del mismo implica aproximar que ΔS_f y ΔH_f son independientes de la temperatura.



(f) ¿En qué intervalo de temperaturas es posible realizar la reducción selectiva de NiO a partir de la mezcla de óxidos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

8 Marcas Totales

En cualquier $T > 200K$

En cualquier $T < 820K$

Para $700K < T < 1100K$

Para $700\text{K} < T < 900\text{K}$

X

Para cualquier temperatura

--

(g) ¿Por qué, en el diagrama anterior, la recta asociada al proceso $2\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$ posee pendiente de diferente signo respecto de los otros procesos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

6 Marcas Totales

Porque $\Delta S_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) < 0$ mientras que para los óxidos metálicos $\Delta S_f^\circ > 0$.

--

Porque $\Delta S_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) > 0$ mientras que para los óxidos metálicos $\Delta S_f^\circ < 0$.

X

Porque $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) > 0$ mientras que para los óxidos metálicos $\Delta H_f^\circ < 0$.

--

Porque $\Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) < 0$ mientras que para los óxidos metálicos $\Delta H_f^\circ > 0$.

--

Ninguna es correcta.

--

ETAPA 3: Separación y Purificación del Ni

Una vez producida la reducción selectiva del níquel, el mismo se purifica y separa del óxido de hierro haciendo circular una corriente de $\text{CO}(\text{g})$ a 60°C , generando un compuesto de coordinación volátil, que por calentamiento posterior, disocia los ligandos recristalizando el metal puro.

Se realizó un análisis elemental al complejo $\text{Ni}(\text{CO})_x$, y el mismo arrojó el siguiente resultado:

%C
28,1

(h) Calcula el valor de x.

Como en $\text{Ni}(\text{CO})_x$ la relación C:O es 1:1 independientemente de x, pueden calcular el %O de la siguiente manera:

$$\text{\%O} = (\text{\%C}) \times (\text{MrO}/\text{MrC}) = 37,47\%$$

(8 Marcas)

Conociendo %C y %O se calcula %Ni = $100\% - \text{\%C} - \text{\%O} = 34,43\%$ (3 Marcas)

$$\alpha(\text{Ni}) = \text{\%Ni}/\text{Ar}(\text{Ni}) = 34,43/58,69 = 0,5866$$

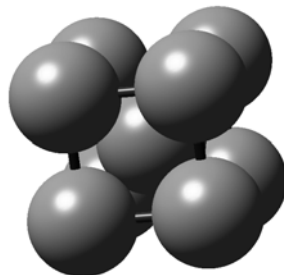
$$\alpha(\text{C}) = \text{\%C}/\text{Ar}(\text{C}) = 28,1/12,01 = 2,3416$$

$$x = \alpha(\text{C}) / \alpha(\text{Ni}) = 3,99 \approx 4$$

La fórmula del complejo es $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (6 Marcas)

17 Marcas Totales

A temperatura ambiente, el Níquel metálico cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo.



(i) Determina la densidad teórica del Níquel metálico.

El estudiante debe relacionar $r(\text{Ni})$ con el parámetro de red empleando la diagonal mayor del cubo

$$\sqrt{3}a = 4r$$

(8 Marcas)

$$V_{\text{cubo}} = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 = 2,405 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

(3 Marcas)

$$m = \frac{2 \times Ar(\text{Ni})}{N} = \frac{2 \times 58,69 \text{ gr.mol}^{-1}}{6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1,9588 \times 10^{-22} \text{ g}$$

(3 Marcas)

$$\rho = \frac{m}{V_{\text{celda}}} = \frac{1,9588 \times 10^{-22} \text{ g}}{2,405 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} = 8,14 \text{ g.cm}^{-3}$$

(4 Marcas por llegar al resultado)

18 Marcas Totales