

Conteste en el mismo papel de examen, rodeando con un círculo la **única** respuesta correcta para cada pregunta. En caso de corrección (cambio de respuesta), tache la que no desee señalar y rodee con un círculo la respuesta correcta.

1.- Se pesa un recipiente cerrado que contiene CCl_4 en estado gaseoso, a una determinada presión y temperatura. Este recipiente se vacía y se llena después con O_2 (g) a la misma presión y temperatura. Señale la proposición correcta:

- a) El peso del vapor de CCl_4 es igual al peso de O_2 .
- b) El número de moléculas de CCl_4 es 2,5 veces mayor que el número de moléculas de O_2 .
- c) El número total de átomos en el recipiente cuando contiene CCl_4 es igual al número total de átomos cuando contiene O_2 .
- d) El número total de átomos en el recipiente cuando contiene CCl_4 es 2,5 veces mayor que cuando contiene O_2 .
- e) El número de moléculas de CCl_4 y de O_2 es diferente.

2.- ¿Cuál de las siguientes cantidades de oxígeno contiene mayor número de moléculas?

- a) 2,5 moles.
- b) 78,4 L en condiciones normales.
- c) 96 g.
- d) $1,0 \times 10^{24}$ moléculas.
- e) 10 L medidos a 2 atm de presión y 100 °C de temperatura. ($R = 0,082 \text{ atm L K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

3.- En 60 g de calcio hay el mismo número de átomos que en:

- a) 0,75 moles de helio.
- b) 32 g de azufre.
- c) 1,5 moles de dióxido de carbono.
- d) 0,5 moles de dióxido de carbono.
- e) 55 g de sodio.

Masas atómicas:

He = 4, S = 32, C = 12

O = 16, Ca = 40, Na = 23

4.- Volúmenes iguales (a la misma presión y temperatura) de tres gases A, B y C difunden separadamente a través de un finísimo tubo de vidrio. La masa molecular de cada uno de ellos es: A = 30, B = 15; C = 67. De aquí se deduce que:

- a) El gas C es el que invierte menos tiempo en difundirse.
- b) El gas B es el de menor densidad.
- c) El tiempo invertido por el gas A es el doble del invertido por el gas B.
- d) Las moléculas del gas C tienen una energía cinética media mayor que las moléculas del gas B.
- e) El gas A es el de mayor densidad.

5.- Un recipiente cerrado contiene dos moles de N_2 a la temperatura de 30 °C y presión de 5 atm. Se quiere elevar la presión a 11 atm para lo cual se inyecta una cierta cantidad de oxígeno que será igual a:

- a) 1,6 moles.
- b) 2,4 moles.
- c) No se tienen suficientes datos para calcularlo.
- d) 6,4 moles.
- e) 4,0 moles.

6.- Para la especie iónica O^- , se puede afirmar que:

- a) Su número atómico es el mismo que el del elemento situado a continuación en el mismo período de la tabla periódica.
- b) Su configuración electrónica será igual a la del elemento que le sigue en el mismo período.
- c) Tiene dos electrones desapareados.
- d) Su número másico es el mismo que el del elemento que le sigue en el mismo período.
- e) No tiene propiedades paramagnéticas.

7.- Señale la proposición correcta:

- a) Los potenciales de ionización sucesivos de un átomo son cada vez menores.
- b) Un átomo que en su estado fundamental, el valor máximo del número cuántico es $n = 3$, no puede tener más de 18 electrones.
- c) En un átomo hidrogenoide (un sólo electrón), la energía del electrón en el orbital con $n = 2$, $l = 0$ es menor que la energía en el orbital con $n = 2$ y $l = 1$.
- d) El primer potencial de ionización de un átomo con n electrones es siempre menor que el de un átomo con $(n + 1)$ electrones.
- e) Para un átomo hidrogenoide, la energía del electrón en un orbital con $n = 1$ y $l = 0$, es la mínima que puede tener.

8.- La configuración electrónica del Li en el estado fundamental es $1s^2 2s^1$ y por tanto:

- a) El Li es un elemento del grupo IIb.
- b) El átomo de Li tiene propiedades magnéticas.
- c) La energía del electrón $2s$ en el Li viene dada por la fórmula de Bohr con $n = 2$.
- d) La energía del orbital $2s$ en el Li y en el H es la misma.
- e) Esta configuración podría ser $1s^2 2p^1$ ya que los orbitales $2s$ y $2p$ son degenerados.

9.- Un elemento con configuración electrónica externa ns^2 .

- a) No puede conducir bien la corriente eléctrica puesto que no tiene electrones desapareados.
- b) Puede conducir la corriente eléctrica porque la banda ns^2 solapa con bandas superiores.
- c) Si no solapa con bandas superiores, su conductividad eléctrica disminuye con la temperatura.
- d) Conducirá bien el calor pero no la electricidad.
- e) Es un halógeno y por tanto no es un buen conductor.

10.- De las reacciones químicas que se formulan a continuación, indique la correcta:

- a) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(OH)_2 + \frac{1}{2} H_2O + NO_2$
- b) $CuO + 3HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O + Cu$
- c) $CuO + 2HNO_3(dil.) \Leftrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$
- d) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow CuNO_3 + \frac{1}{2} H_2$
- e) $CuO + HNO_3(dil.) \Leftrightarrow CuNO_3 + O_2$

11.- Puede clasificarse como reacción redox:

- a) $HBr + H_2SO_4 \Leftrightarrow Br_2 + SO_2 + H_2O$
- b) $Na_2S + H_2SO_4 \Leftrightarrow Na_2SO_4 + SH_2$
- c) $CaO(exceso) + H_2SO_4 \Leftrightarrow CaSO_4 + Ca(OH)_2$
- d) $CaO + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3$
- e) $H_2S + CuCl_2 \Leftrightarrow CuS + 2HCl$

12.- ¿Cuál es el pH de una disolución de NH_4Br 0,3 M? $K_b(NH_3) = 1,7 \times 10^{-5}$

- a) 5,29
- b) 8,71
- c) 4,88
- d) 9,74
- e) 9,11

13.- ¿Cuál de las siguientes sales forma una disolución básica cuando se disuelve en agua?

- | | |
|-----------------------------|--|
| a) NH_4NO_2 | $K_a(\text{HNO}_2) = 4,6 \times 10^{-4}$ |
| b) NH_4CON | $K_a(\text{HCNO}) = 1,2 \times 10^{-4}$ |
| c) NH_4ClO | $K_a(\text{HClO}) = 3,7 \times 10^{-8}$ |
| d) NH_4F | $K_a(\text{HF}) = 7,2 \times 10^{-4}$ |
| e) NH_4Cl | $K_b(\text{NH}_3) = 7,2 \times 10^{-4}$ |

14.- ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas forma una disolución reguladora cuando se mezclan los dos reactivos en cantidades apropiadas?

- a) $\text{HCl} + \text{NaCl}$
- b) $\text{NaCN} + \text{NaCl}$
- c) $\text{HCN} + \text{NaCl}$
- d) $\text{NaCN} + \text{HCN}$
- e) $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$

15 - Para el ión H_2PO_4^- el $\text{p}K_a$ es 7,21. Calcule el pH de 1L de una disolución reguladora que contiene 0,50 mol de NaH_2PO_4 y 0,50 mol de Na_2HPO_4 , después de la adición de 0,05 mol de KOH .

- a) 7,12
- b) 7,26
- c) 7,75
- d) 7,16
- e) 7,21

16 - Señale la proposición correcta:

- a) El producto de solubilidad del FeCO_3 disminuye si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.
- b) La solubilidad del FeCO_3 en agua pura ($K_s = 2,11 \times 10^{-11}$) es aproximadamente la misma que la del CaF_2 en agua pura ($K_s = 2,7 \times 10^{-11}$), puesto que sus productos de solubilidad son casi iguales.
- c) La solubilidad del CaF_2 es mayor que la del FeCO_3 .
- d) La solubilidad del FeCO_3 es mayor que la del CaF_2 .
- e) La solubilidad del FeCO_3 aumenta si se añade Na_2CO_3 a una disolución acuosa de la sal.

17 - Calcule la solubilidad del iodato de plomo(II) en agua. $K_s(\text{Pb}(\text{IO}_3)_2(\text{s})) = 2,6 \times 10^{-13}$

- a) $6,5 \times 10^{-14}$
- b) $5,1 \times 10^{-7}$
- c) $4,0 \times 10^{-5}$
- d) $5,1 \times 10^{-6}$
- e) $6,0 \times 10^{-7}$

18 - En una disolución acuosa saturada de CaCO_3 , la solubilidad aumenta al añadir:

- a) HCl
- b) NaOH
- c) Na_2CO_3
- d) CaCl_2
- e) H_2O

19 - Para tres disoluciones 0,1 molal de ácido acético ($\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), y glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) en agua, señale la proposición correcta:

- a) La disolución de ácido sulfúrico es la que tiene comportamiento más ideal.
- b) La disolución de glucosa es la que tiene la temperatura de ebullición más alta.
- c) La disolución de sulfúrico es la que tiene mayor temperatura de ebullición.
- d) Las tres disoluciones tienen la misma temperatura de ebullición.
- e) La disolución de glucosa es la que tiene mayor presión osmótica.

20 - La presión de vapor de un líquido en equilibrio con su vapor:

- a) Aumenta con la temperatura.
- b) Depende de los volúmenes relativos de líquido y vapor en equilibrio.
- c) Depende del área de la superficie del líquido.
- d) Depende de la cantidad de líquido presente.
- e) No depende de la temperatura.

21 - La disolución acuosa con menor punto de fusión es:

- a) MgSO_4 0.01 m
- b) NaCl 0,01m
- c) Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 0,01 m
- d) Ácido acético (CH_3COOH) 0,01 m
- e) MgI_2 0.01 m

22 - Se hace pasar durante 20 minutos una corriente continua de 15 A de intensidad por tres cubas electrolíticas que contienen cada una , una disolución acuosa de HCl , H_2SO_4 y H_3PO_4 , respectivamente.

- a) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la pila que contiene H_3PO_4 .
- b) Se obtendrá mayor volumen de hidrógeno en la pila que contiene HCl .
- c) Se obtendrá el mismo volumen de hidrógeno en las tres cubas.
- d) En una de las cubas se desprenderá cloro en el cátodo.
- e) En una de las cubas se obtiene SO_2 en el cátodo.

23 - Durante la electrolisis de una disolución acuosa de CuCl_2 con electrodos de cobre:

- a) Se obtiene cobre metálico en el ánodo.
- b) Al circular durante 96489 s una corriente de un amperio, se deposita 1 mol de Cu.
- c) Se oxidan las impurezas de metales más nobles que el cobre que acompañan al ánodo.
- d) Se deposita cobre metálico en el cátodo.
- e) Los metales activos se depositan en el ánodo.

24 - Señale la proposición correcta:

- a) El I_2 es soluble en cloroformo (Cl_3CH) puesto que ambas moléculas son apolares.
- b) El agua disuelve a los compuestos iónicos por lo que esta sustancia es un compuesto iónico.
- c) El metano tiene un punto de fusión elevado ya que se forman enlaces de hidrógeno entre sus moléculas.
- d) El agua y el mercurio son los únicos elementos químicos que existen en estado líquido en la corteza terrestre.
- e) El potasio metálico es un reductor fuerte.

25 - Para la reacción: $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}_2$. Si en la reacción ajustada, el coeficiente estequiométrico del ión MnO_4^- es 2, los coeficientes de H^+ , Cl^- y Cl_2 , respectivamente son

- a) 8, 10, 5
- b) 16, 10, 5
- c) 10, 10, 5
- d) 4, 8, 4
- e) 8, 5, 5

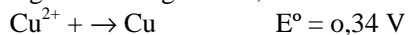
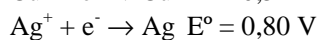
26 - ¿Cuál de las siguientes semirreacciones puede tener lugar en el ánodo de una pila o célula electroquímica?

- a) $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$
- b) $\text{F}_2 \rightarrow \text{F}^-$
- c) $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{HAsO}_2 \rightarrow \text{As}$
- e) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

27 - Para la reacción: $2\text{CuBr}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$, la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ en el equilibrio es $1,90 \times 10^{-6}$ kPa a 298 K. Calcule ΔG_r a 298 K cuando la presión del $\text{Br}_2(\text{g})$ producido en la reacción es $1,00 \times 10^{-7}$ kPa. ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

- a) $39,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
- b) 0
- c) $44,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- d) $-3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) $-7,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

28 - Los potenciales estándar de reducción para los siguientes pares redox son:



¿Cuál de las siguientes especies será reducida por $\text{Fe}^{2+}(\text{ac})$ en condiciones estándar?

- a) $\text{H}^+(\text{ac})$
- b) $\text{Cu}^+(\text{ac})$
- c) $\text{Ag}^+(\text{ac})$
- d) $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$
- e) $\text{AgCl}(\text{s})$

29 - Los números atómicos del Cr y Co son 24 y 27, respectivamente. Los iones $\text{Cr}(\text{III})$ y $\text{Co}(\text{III})$ son respectivamente:

- a) d^5 los dos iones.
- b) d^4 y d^6
- c) d^6 los dos iones
- d) d^3 y d^6
- e) d^3 y d^7

30 - Para la reacción: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{ac}) + \text{NaOCl}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. ¿Cuántos gramos de hipoclorito se producen cuando reaccionan 50,0 g de $\text{Cl}_2(\text{g})$ con 500,0 mL de NaOH 2,00 M?

- a) 37,2
- b) 52,5
- c) 74,5
- d) 26,3
- e) 149

Masas atómicas:

$\text{Cl} = 35,5; \text{Na} = 23; \text{O} = 16$

31 - ¿Cuál de los siguientes elementos tiene el segundo potencial de ionización más bajo?

- a) Na
- b) O
- c) Ca
- d) K
- e) Ne

32 - La forma geométrica de la molécula PCl_3 es:

- a) Plana triangular.
- b) Bipirámide triangular.
- c) Pirámide cuadrada.
- d) Pirámide triangular.
- e) Plana cuadrada.

33 - Calcule la humedad relativa si la presión parcial del vapor de agua en el aire es 28,0 Torr a 303 K. La presión de vapor del agua a 30 °C es 31,6 Torr.

- a) 88,6%
- b) 11,4%
- c) 47,0%
- d) 12,9%
- e) 53,0%

34 - La temperatura de ebullición normal del disulfuro de carbono es 319 K. Sabiendo que el calor de vaporización de este compuesto es $26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, calcule la presión de vapor a 298 K.

- a) 0,270 kPa $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
- b) 49,7 kPa
- c) 372 kPa
- d) 19,7 kPa
- e) 101 kPa

35 - La pendiente de una representación de $\ln(\text{presión de vapor})$ frente a T^{-1} para dióxido de carbono líquido es $-0,77 \times 10^3 \text{ K}$. El calor de vaporización es

- a) $14,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- b) $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- c) 30 kJ mol^{-1}
- d) $6,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- e) 10 kJ mol^{-1}

36 - Para la reacción: $4\text{NH}_3(\text{g}) + 7\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, si inicialmente $[\text{N}_2\text{O}_4] = [\text{H}_2\text{O}] = 3,60 \text{ mol L}^{-1}$ y en el equilibrio $[\text{H}_2\text{O}] = 0,60 \text{ mol L}^{-1}$, calcule la concentración de equilibrio del $\text{O}_2(\text{g})$ en mol L^{-1} .

- a) 2,40
- b) Se necesita la constante de equilibrio para el cálculo.
- c) 3,50
- d) 3,00
- e) 0,70

37 - Para la reacción química: $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$, la relación entre las constantes de equilibrio K_c y K_p es:

- a) $K_p = K_c^{-2}$
- b) $K_p = K_c/RT$
- c) $K_p = K_c/(RT)^2$
- d) $K_p = K_c$
- e) $K_p = K_c(RT)^2$

38 - Sabiendo que las energías medias de los enlaces C-H; C-C; y H-H, son 99; 83; y 104 kcal mol^{-1} , el valor de ΔH° de la reacción. $3\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + 2\text{H}_2$, será igual a:

- a) 22 kcal
- b) -22 kcal
- c) 77 kcal
- d) -77 kcal
- e) 44 kcal

39 - Para las siguientes moléculas: SiH_4 , PH_3 , SH_2 :

- a) En las tres moléculas, el átomo central tiene cuatro pares de electrones en orbitales enlazantes.
- b) El ángulo H-Si-H es menor que el ángulo H-P-H.
- c) En los tres casos el átomo central presenta hibridación sp^3 .
- d) La única molécula no polar es PH_3 .
- e) La única lineal es SH_2 .

40 - El equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) \Leftrightarrow 2\text{N}(\text{g})$, a temperatura constante

- a) No varía si se añade Ar a presión constante.
- b) No varía si se introduce Ar a volumen constante.
- c) No varía si se reduce el volumen del recipiente.
- d) Sólo cambia si se modifica la presión.
- e) Al aumentar el volumen del recipiente al doble, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

41 - Señale la proposición correcta:

- a) La molécula de agua es lineal.
- b) El volumen molar del hielo es menor que el del agua líquida.
- c) En agua sólo se disuelven compuestos iónicos.
- d) La molécula de agua puede actuar como ácido y como base de Brønsted-Lowry.
- e) En la molécula de agua, el oxígeno presenta hibridación sp^2 .

42 - ¿Cuál de las siguientes ondas electromagnéticas tienen longitud de onda más larga?

- a) Rayos cósmicos.
- b) Microondas.
- c) Rayos X.
- d) Rayos γ .
- e) Luz visible.

43 - Calcule la frecuencia de la radiación de microondas con una longitud de onda de 0,10 cm. La velocidad de la luz es $3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

- a) $3,3 \times 10^{-12} \text{ Hz}$.
- b) $3,3 \times 10^8 \text{ Hz}$.
- c) $3,0 \times 10^9 \text{ Hz}$.
- d) $3,0 \times 10^{11} \text{ Hz}$.
- e) $3,0 \times 10^{10} \text{ Hz}$.

44 - ¿Cuál de los siguientes compuestos tiene mayor carácter iónico?

- a) Na_2SO_4
- b) N_2O
- c) CO_2
- d) SO_3
- e) Cl_2O

45 - ¿En cuál de los siguientes pares hay un cambio en la tendencia periódica del potencial de ionización?

- a) O-F
- b) F-Ne
- c) Be-B
- d) Cl-Ar
- e) C-N

XI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Burgos, 25-27 abril 1998

Problema 1

La obtención de carbonato sódico (Na_2CO_3) mediante el método Solvay utiliza sal de roca (NaCl) y caliza (CaCO_3) como materias primas, sin embargo el proceso de síntesis se realiza en varias etapas y no por reacción directa de cloruro sódico y carbonato de calcio. Estas etapas pueden quedar esquematizadas con los comentarios que a continuación se detallan:

Primera etapa: Descomposición térmica del carbonato de calcio a unos $1000\text{ }^\circ\text{C}$ generando dióxido de carbono.

Segunda etapa: Paso de una corriente de $\text{CO}_2(\text{g})$ a través de una disolución de $\text{NH}_3(\text{g})$ en agua, obteniendo así un carbonato ácido.

Tercera etapa: Reacción del carbonato ácido, obtenido en la etapa anterior, con $\text{NaCl}(\text{aq})$ que permite obtener NaHCO_3 .

Cuarta etapa: La descomposición térmica del carbonato ácido de sodio conduce a la formación del producto deseado, así como a un gas que se utiliza en una de las etapas ya comentadas del proceso.

Además, mediante una quinta etapa, el método Solvay permite que en el proceso global sólo quede como producto residual $\text{CaCl}_2(\text{s})$, haciendo reaccionar los productos residuales de las etapas anteriores.

Contestar las siguientes preguntas:

a) Si se desea obtener 3 Tm/día de carbonato sódico ¿qué cantidades de caliza y sal de roca serán necesarias diariamente si su contenido en CaCO_3 y NaCl es el 85% y 95% respectivamente?.

b) La disolución acuosa de cloruro sódico que se utiliza es saturada y se denomina salmuera. Sabiendo que la solubilidad en agua de NaCl a 100°C es de $39,12\text{ g}$ por cada 100 cm^3 , calcule la cantidad de agua/día a esa temperatura que sería necesaria para preparar la cantidad de salmuera requerida en el proceso.

c) El $\text{NH}_3(\text{g})$ utilizado puede ser sintetizado mediante el proceso Haber, por reacción directa entre hidrógeno y nitrógeno en fase gaseosa a 450°C y presión elevada. Sabiendo que se trata de un equilibrio que puede ser modificado utilizando diferentes condiciones de reacción, justifíquese la presión utilizada.

d) En el método Solvay descrito anteriormente se producen, en diferentes etapas, dos compuestos químicos, que por reacción directa nos permiten generar $\text{NH}_3(\text{g})$ de forma diferente al proceso Haber. Indique el proceso químico que origina el $\text{NH}_3(\text{g})$ en el método Solvay.

Pesos atómicos :	Na	Cl	Ca	C	O	H	N
	22,99	35,45	40,08	12,01	15,99	1,008	14,01

Problema 2

Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 g en 50 mL de ácido nítrico de concentración 5 M. La disolución resultante se dividió en dos porciones alícuotas de igual volumen. La primera de ellas se trató con yodato potásico en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6607 g.

a) **Determinar el porcentaje de cada metal en la aleación.**

b) **¿Cuál es la concentración de cada catión en la disolución de partida?**

En la otra porción alícuota se pretendió separar ambos metales precipitando la mayor cantidad posible de uno de ellos mientras el otro permanece en disolución en su totalidad. Para ello se dispone de los siguientes reactivos precipitantes: yoduro, tiocianato y bromuro.

c) **¿cuál de los dos metales quedará en el precipitado y cuál en el filtrado?**

Razonarla respuesta.

d) **¿Qué porcentaje de metal precipitado sería imposible separar utilizando como reactivo el yoduro, que es el menos apropiado?**

DATOS. Pesos atómicos g/mol:

Ag	Pb	I	O	Br	S	C	N
107,9	207,2	126,9	16,0	79,9	32,1	12,0	14,0

Constantes de solubilidad de los yoduros, tiocianatos y bromuros de plata y de plomo.

K_s	Plata	Plomo
Yoduro	$3,20 \cdot 10^{-10}$	$8,49 \cdot 10^{-9}$
Tiocianato (sulfocianuro)	$2,50 \cdot 10^{-12}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Bromuro	$5,35 \cdot 10^{-13}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$
Yodato	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$

Problema 3.

Las reacciones de combustión son aquellas en las que se produce la oxidación de una sustancia, por reacción de esta con oxígeno molecular acompañada de gran desprendimiento de calor y a veces de llama, lo que justifica su nombre.

Para medir los calores de combustión se emplea la bomba calorimétrica que es un recipiente de paredes metálicas resistentes, que se puede cerrar herméticamente, y donde se introduce una muestra de masa conocida de la sustancia, mezclada con oxígeno a una presión de varias atmósferas, después de eliminar el aire, para garantizar la total combustión de la muestra. La bomba va instalada en un calorímetro de agua, perfectamente termostataado, y la combustión se inicia mediante ignición con un conductor eléctrico en cortocircuito. El calor desprendido se mide por la elevación de la temperatura del agua del calorímetro, tras realizar los ajustes necesarios para relacionar esta variación de temperatura con el calor desprendido en el proceso.

Se queman en una bomba calorimétrica 0,2840 g de acetona líquida. La capacidad calorífica total de la bomba es de $2.817 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Durante el experimento se observa una elevación de la temperatura desde $18,57$ a $20,26$ °C. **1) Calcular el calor de combustión en la bomba calorimétrica expresado en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de sustancia.**

Puesto que la bomba calorimétrica, dentro de la cual se produce la combustión, es un recipiente de paredes rígidas, **2) ¿qué propiedad termodinámica se mide directamente a partir del calor de combustión?**

3) Calcular la variación de energía interna por mol de acetona. (Justificar el signo, + ó -, que corresponde a esta variación).

4) Escribir la reacción que ocurre en el interior de la bomba calorimétrica, indicando el estado físico de reactivos y productos a $293,41 \text{ K}$.

5) ¿Hay variación de presión en el interior de la bomba calorimétrica? ¿Por qué?

La relación que existe entre los calores de reacción a volumen y a presión constantes se puede establecer si se parte de la propia definición de entalpía como función transformada de Legendre respecto a la energía interna, que una vez integrada entre los estados inicial y final de la reacción, resulta:

$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV)$. Despreciando el volumen ocupado por las sustancia líquidas presentes en el sistema y admitiendo comportamiento ideal para las gaseosas: **6) calcular la entalpía molar de la reacción de combustión, $D_c H$ para $T = 293,41 \text{ K}$.**

La ecuación de Kirchhoff permite el cálculo de la entalpía de reacción a T_2 si se conoce a T_1 y se dispone de datos de la capacidad calorífica de reactivos y productos en función de la temperatura, que en este caso son de la forma $C_p^\circ = a + bT + cT^2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ver tabla de datos).

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int \Delta_r C_p^\circ dT \quad \text{donde} \quad \Delta_r C_p^\circ = \sum \nu_i C_{p,i}^\circ(\text{productos}) - \sum \nu_i C_{p,i}^\circ(\text{reactivos})$$

siendo ν_i los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

7) Calcular la expresión de $D_c C_p^\circ$, para esta reacción.

Datos: Constantes a, b, c de la función $C_p^\circ = a + bT + cT^2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sustancias	a	$10^{-3}\cdot b$	$10^{-5}\cdot c$
$\text{O}_2(\text{g})$	29,96	4,18	-1,67
$\text{CO}_2(\text{g})$	44,23	8,79	-8,62
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	74,48	-	-
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3(\text{l})$	99,32	-	-

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Problema 4.

La reacción del alqueno terminal A (C_4H_8) con ácido bromhídrico concentrado conduce a la adición de HBr al doble enlace generando un compuesto B, que presenta un grupo terc-butilo en su estructura. La reacción de B con cianuro potásico en medio ácido diluido produce el nitrilo C (C_5H_9N), a partir del cual se puede obtener el ácido 2,2-dimetilpropanoico D ($C_5H_{10}O_2$).

a) Escribir las fórmulas y dar el nombre sistemático de todos los posibles isómeros estructurales y geométricos de A.

b) Calcular la fórmula empírica de B sabiendo que contiene 35,04% de carbono, 6,57 % de hidrógeno y 58,39 % de bromo.

c) Dibujar las estructuras de A, B, C y D.

Un estudiante que llevó a cabo la anterior secuencia de reacciones comenzando con 5,6 litros de A, medidos en condiciones normales de presión y temperatura, obtuvo 8,5 gramos de D.

d) Calcular el rendimiento global del proceso.

Usando una serie similar de reacciones es posible obtener el ácido 2-metilbutanoico E ($C_5H_{10}O_2$).

e) Dar la estructura de los hidrocarburos de partida que podrían ser utilizados para producir el ácido E.

Pesos atómicos: C=12,00; H=1,01; Br=79,90