

# XXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Avila, 17 al 19 de Abril de 2009



## Examen de Cuestiones

Conteste en la **Hoja de Respuestas**.

Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.

Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto y las incorrectas con 0,25 negativo.

1. ¿Cuál es la concentración de iones  $K^+$  en una disolución formada al mezclar 25,0 mL de  $K_2SO_4$  0,500 M con 30,0 mL de  $K_3PO_4$  0,150 M?

- A. 0,50 M
- B.  $3,85 \times 10^{-2}$  M
- C.  $1,70 \times 10^{-2}$  M
- D. 0,700 M
- E. 0,325 M

2. Sabiendo que el porcentaje de agua de cristalización en la sal  $CoCl_2 \cdot xH_2O$  es 45,45%, ¿cuál es el valor de x?

- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 5
- E. 6

Masas atómicas: O = 16; Cl = 35,5; Co = 58,9

3. El ciclohexanol,  $C_6H_{11}OH(l)$ , calentado con ácido sulfúrico o fosfórico, se transforma en ciclohexeno,  $C_6H_{10}$ . Si a partir de 75,0 g de ciclohexanol se obtienen 25,0 g de ciclohexeno, de acuerdo con la siguiente reacción:



¿Cuál ha sido el rendimiento de la reacción?

- A. 25,0 %
- B. 82,0 %
- C. 75,5 %
- D. 40,6 %
- E. 33,3 %

Masas atómicas: C = 12; O = 16

4. ¿Cuántos gramos de  $H_2(g)$  se producen al reaccionar 2,50 g de Al con 100 mL de disolución de HCl 2,00M?

- A. 0,20 g
- B. 0,10 g
- C. 0,28 g
- D.  $6,67 \times 10^{-2}$  g
- E.  $9,26 \times 10^{-2}$  g

Masa atómica: Al = 27

5. La energía de un fotón procedente de un láser de argón ionizado,  $\text{Ar}^+$ , que emite a una longitud de onda de 514,5 nm es:

- A.  $3,86 \times 10^{-17}$       Datos:  $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$   
B.  $3,86 \times 10^{-19}$   
C.  $1,28 \times 10^{-36}$   
D.  $1,28 \times 10^{-27}$   
E.  $1,00 \times 10^{-17}$

6. El número de electrones desapareados en un ion de  $\text{Cu}^+$  ( $Z = 29$ ) en su estado fundamental es:

- A. 0  
B. 1  
C. 2  
D. 3  
E. 5

7. ¿Cuál de los siguientes procesos requiere mayor energía?

- A.  $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$   
B.  $\text{Na}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$   
C.  $\text{Cs(g)} \rightarrow \text{Cs}^+(\text{g}) + \text{e}^-$   
D.  $\text{Cs}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Cs}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$   
E.  $\text{K(g)} \rightarrow \text{K}^+(\text{g}) + \text{e}^-$

8. ¿Cuál de los siguientes conjuntos de números cuánticos corresponde a un electrón en el orbital 5d?

- A.  $n = 5$ ;  $l = 4$ ;  $m_l = -4$ ;  $m_s = 1/2$   
B.  $n = 5$ ;  $l = 2$ ;  $m_l = -2$ ;  $m_s = 1/2$   
C.  $n = 5$ ;  $l = 1$ ;  $m_l = -1$ ;  $m_s = 1/2$   
D.  $n = 5$ ;  $l = 3$ ;  $m_l = -4$ ;  $m_s = 1/2$   
E.  $n = 5$ ;  $l = 3$ ;  $m_l = -3$ ;  $m_s = 1/2$

9. ¿Cuál de los siguientes elementos tiene mayor conductividad eléctrica?

- A. Be  
B. Al  
C. K  
D. P  
E. C

10. ¿Cuál de las siguientes especies químicas es diamagnética?

- A. Átomos de Li  
B. Iones  $\text{Cl}^-$   
C. Átomos de F  
D. Átomos de S  
E. Átomos de O

11. ¿Cuáles de las siguientes moléculas son polares?

1.  $\text{CO}_2$       2.  $\text{BF}_3$       3.  $\text{PH}_3$       4.  $\text{CCl}_4$       5.  $\text{PCl}_5$   
A. Sólo 3  
B. 1 y 2  
C. 3 y 4  
D. 3, 4 y 5  
E. 3 y 5

12. Las moléculas diatómicas homonucleares, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, se encuentran ordenadas en sentido creciente de longitud de enlace :

- A. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>
- B. Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>
- C. F<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>
- D. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>
- E. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>

13. ¿En cuál de las siguientes especies químicas el átomo central tiene solamente un par de electrones no enlazantes?

- A. PCl<sub>5</sub>
- B. H<sub>2</sub>O
- C. NH<sub>3</sub>
- D. CHCl<sub>3</sub>
- E. BeCl<sub>2</sub>

14. Cuando se evapora el cloroformo, CHCl<sub>3</sub>, ¿cuáles son las fuerzas intermoleculares que se deben vencer?

I. Fuerzas de dipolo-dipolo. II. Fuerzas de dispersión. III. Fuerzas de enlace de hidrógeno.

- A. Sólo I
- B. Sólo II
- C. Sólo III
- D. I y II
- E. II y III

15. Cuando se ordenan las siguientes sustancias: CO<sub>2</sub>, BN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NaCl en orden creciente de puntos de ebullición, el orden correcto es:

- A. CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, BN, NaCl
- B. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, BN, NaCl
- C. CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NaCl, BN
- D. CO<sub>2</sub>, BN, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NaCl
- E. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, NaCl, BN

16. El punto de ebullición normal del isooctano (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>), un componente de la gasolina, es 99,2 °C y su entalpía de vaporización,  $\Delta H^{\circ}_{\text{vap}}$  es 35,76 kJ mol<sup>-1</sup>. La presión de vapor a 30 °C es:

- A. 0,002 atm
- B. 14,0 atm
- C. 0,071 atm
- D. 0,020 atm
- E. 2,6 atm

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

17. Se desea preparar O<sub>2</sub>(g) con una densidad de 1,5 g/L a la temperatura de 37 °C. ¿Cuál debe ser la presión del gas?

- A. 0,142 atm
- B. 0,838 atm
- C. 0,074 atm
- D. 1,19 atm
- E.  $7,11 \times 10^{-2}$  atm

$$R = 0,082 \text{ atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

18. Dos recipientes con el mismo volumen contienen 100 g de  $\text{CO}_2$  y 100 g de  $\text{CH}_4$  respectivamente, a la misma temperatura. Se puede afirmar que en ambos recipientes

- A. Hay el mismo número de moles.
- B. Las moléculas tienen la misma energía cinética media.
- C. Las moléculas tienen la misma velocidad media.
- D. Las moléculas tienen la misma energía cinética media y la misma velocidad media.
- E. Existe la misma presión.

19. Para la siguiente reacción se conoce la entalpía de reacción:



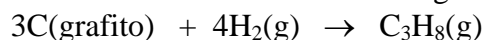
Se puede afirmar que esta reacción es:

- A. No espontánea a cualquier temperatura
- B. Espontánea a cualquier temperatura.
- C. Espontánea sólo a temperaturas bajas.
- D. Espontánea sólo a temperaturas altas.
- E. Endoentrópica.

20. ¿Cuánto calor, expresado en kJ, se desprende en la combustión de 50,0 L de  $\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$  medidos en condiciones estándar (25 °C y 1 atm).  $\Delta H_{\text{comb}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -2877 \text{ kJ mol}^{-1}$

- A.  $1,438 \times 10^3 \text{ kJ}$
- B.  $5,887 \times 10^3 \text{ kJ}$
- C.  $2,877 \times 10^3 \text{ kJ}$
- D.  $1,438 \times 10^5 \text{ kJ}$
- E.  $2,877 \times 10^5 \text{ kJ}$

21. Determine el calor de reacción del siguiente proceso:



Datos de  $\Delta H^\circ(\text{combustión})$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ :  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) = -2219,9$ ;  $\text{C}(\text{grafito}) = -393,5$ ;  $\text{H}_2(\text{g}) = -285,8$

- A. +4544 kJ
- B. -4544 kJ
- C. +104 kJ
- D. -104 kJ
- E. -208 kJ

22. En un calorímetro, se determina el calor de neutralización haciendo reaccionar 10 mL de  $\text{HNO}_3$  13 M con 350 mL de  $\text{NaOH}$  0,5 M produciéndose un desprendimiento de calor de 7,54 kJ. La entalpía molar de neutralización,  $\Delta H_N$ , es

- A. -7,54 kJ
- B. -58,0 kJ
- C. -43,1 kJ
- D. -3,77 kJ
- E. -1,35 kJ

23. Para una reacción química.

- A. La ecuación de velocidad  $v = k [\text{A}][\text{B}]^2$  indica que las unidades de la constante cinética son  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
- B. Las unidades de la velocidad dependen del orden de reacción.
- C. La energía de activación es independiente de la temperatura pero varía con la presencia de un catalizador.
- D. La velocidad de reacción puede aumentar o disminuir dependiendo del signo de la energía de activación.
- E. Las unidades de la constante de velocidad siempre son  $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

24. Se prepara una disolución con  $[Ag^+] = [Fe^{2+}] = 0,050 \text{ M}$  y  $[Fe^{3+}] = 0,150 \text{ M}$ . Sabiendo que la constante de equilibrio para la siguiente reacción es  $K_c = 2,98$



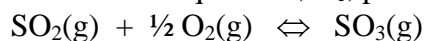
Se puede afirmar que

- A. Se producirá una reacción de izquierda a derecha.
- B. Se producirá una reacción de derecha a izquierda.
- C. La reacción se encuentra en equilibrio.
- D. No se puede predecir el sentido de la reacción.
- E. Estos reactivos no pueden reaccionar.

25. Para la siguiente reacción:  $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$ , ¿cuál es el efecto de la adición de  $NH_4HS(s)$  sobre la posición de equilibrio?

- A. La reacción se desplaza hacia la derecha.
- B. La reacción se desplaza hacia la izquierda.
- C. No hay ningún cambio.
- D. El valor de  $K_p$  aumenta.
- E. Se necesitan datos termodinámicos de la reacción.

26. La constante de equilibrio,  $K_c$ , para la siguiente reacción es 56 a 900 K



¿Cuál es el valor de  $K_c$  para la reacción  $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$  a la misma temperatura?

- A.  $1,79 \times 10^{-2}$
- B.  $3,19 \times 10^{-4}$
- C.  $7,16 \times 10^{-2}$
- D.  $8,93 \times 10^{-3}$
- E.  $3,14 \times 10^3$

27. ¿En cuál de las siguientes reacciones un aumento del volumen de reacción favorece la formación de productos?

- A.  $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
- B.  $CS_2(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + 2H_2S(g)$
- C.  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
- D.  $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
- E.  $SO_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons SO_3$

28. ¿Qué volumen de  $H_2SO_4$  0,50 M es necesario para neutralizar 25,0 mL de una disolución acuosa de NaOH 0,025 M?

- A. 0,312 mL
- B. 0,625 mL
- C. 1,25 mL
- D. 2,50 mL
- E. 25,0 mL

29. ¿Cuál de los siguientes compuestos es anfótero?

- A.  $H_2S$
- B.  $Al(OH)_3$
- C.  $Ba(OH)_2$
- D.  $H_3PO_3$
- E.  $Ca(OH)_2$

30. ¿Cuál es la concentración de iones  $H^+$  en una disolución de ácido benzoico  $HC_7H_5O_2$  de concentración  $5,0 \times 10^{-2} M$  en la que la concentración de benzoato,  $C_7H_5O_2^-$ , es  $5 \times 10^{-3} M$ ?  $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$

- A.  $1,8 \times 10^{-3}$
- B.  $5,6 \times 10^{-9}$
- C.  $5,0 \times 10^{-3}$
- D.  $6,3 \times 10^{-4}$
- E.  $6,3 \times 10^{-5}$

31. ¿Cuál de los siguientes compuestos no da una disolución ácida cuando se disuelve en agua?

- A. KCl
- B.  $CO_2$
- C.  $AlCl_3$
- D.  $(NH_4)_2SO_4$
- E. HCNO

32. ¿Cuál es la base conjugada del ion  $H_2PO_4^-$ ?

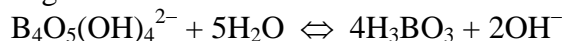
- A.  $OH^-$
- B.  $HPO_4^{2-}$
- C.  $H_3PO_4$
- D.  $PO_4^{3-}$
- E.  $H_3O^+$

33. ¿Cuál es la solubilidad del hidróxido de magnesio en una disolución acuosa de pH 12,0?

El producto de solubilidad del hidróxido de magnesio es  $1 \times 10^{-11}$  a  $25^\circ C$

- A.  $1 \times 10^{-7} M$
- B.  $1 \times 10^{-9} M$
- C.  $1 \times 10^{-11} M$
- D.  $1 \times 10^{-2} M$
- E.  $3,2 \times 10^{-6} M$

34. El bórax es una sal de fórmula  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 10H_2O$  cuya hidrólisis es alcalina, de acuerdo con la siguiente reacción



En la valoración de 5,0 mL de disolución saturada de bórax se gastan 21,0 mL de HCl 0,20 M a  $50^\circ C$ . La solubilidad del bórax a dicha temperatura es:

- A. 0,001 M
- B. 0,004 M
- C. 0,21 M
- D. 0,84 M
- E. 0,42 M

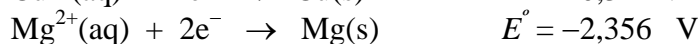
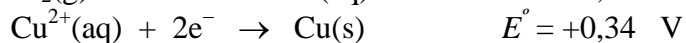
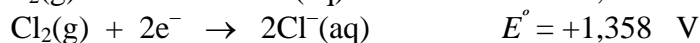
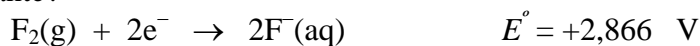
35. ¿Cuál es el número de oxidación del Mn en la sal hidratada:  $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

- A. +1
- B. +2
- C. +3
- D. +4
- E. +5

36. Para estandarizar las disoluciones de  $\text{KMnO}_4$  se utiliza el oxalato sódico,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ . ¿Cuántos electrones se necesitan en la ecuación redox ajustada para esta valoración?

- A. 2
- B. 4
- C. 5
- D. 10
- E. 12

37. Dados los siguientes potenciales estándar, ¿cuál de las siguientes especies es mejor agente oxidante?



- A.  $\text{Cu}(\text{s})$
- B.  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$
- C.  $\text{Cl}_2(\text{g})$
- D.  $\text{F}^-(\text{aq})$
- E.  $\text{F}_2(\text{g})$

38. ¿Cuál de los siguientes metales: Cs, Cu, Mg, Al y Ag, necesita mayor cantidad de electricidad por tonelada de metal producido mediante electrolisis?

- A. Cs
- B. Cu
- C. Mg
- D. Al
- E. Ag

39. Se electroliza una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizando electrodos de Pt.

- A. Se desprende  $\text{SO}_3$  en el ánodo.
- B. Se desprende  $\text{SO}_2$  en el ánodo.
- C. Se desprende hidrógeno en el cátodo.
- D. No se observa desprendimiento de gases.
- E. Se desprende hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo.

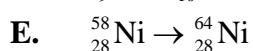
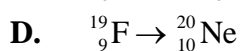
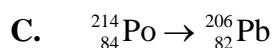
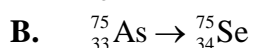
40. Indique la reacción que puede tener lugar:

- A.  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}^{2+}$
- B.  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{CaO}$
- C.  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$
- D.  $4\text{Ca}_3\text{N}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HNO}_3 + 5\text{NH}_3 + 12\text{Ca}$
- E.  $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NH}_3 + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2$

41. El magnesio metálico se puede obtener por:

- A. Electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de magnesio.
- B. Hidrólisis de una disolución acuosa de carbonato de magnesio.
- C. Electrólisis de cloruro de magnesio fundido.
- D. Descomposición térmica de carbonato de magnesio.
- E. Reducción de una disolución acuosa de cloruro de magnesio con sodio.

42. ¿Cuál de las siguientes reacciones nucleares se produce por emisión de un positrón?



43. Al hacer reaccionar un ácido orgánico con un alcohol:

A. Se forma un aldehído y un ácido.

B. Se forma un éter y agua.

C. Se forma un éster y agua.

D. Se produce una adición de acuerdo con la regla de Markownikoff.

E. No reaccionan.

44. Señale la proposición correcta:

A. La oxidación de las cetonas produce ácidos carboxílicos.

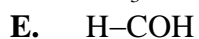
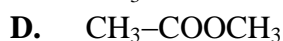
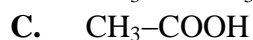
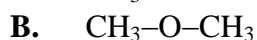
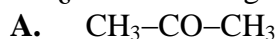
B. Los aldehídos, a diferencia de las cetonas, tienen propiedades reductoras.

C. Las aminas primarias en disolución acuosa se comportan como ácidos débiles.

D. Los hidrocarburos aromáticos son más reactivos que los alifáticos.

E. Todos los compuestos nitrogenados se encuentran asociados mediante enlaces de hidrógeno.

45. ¿Cuál de las siguientes fórmulas corresponde a un éter?







## XXII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA Avila, 17 al 19 de Abril de 2009



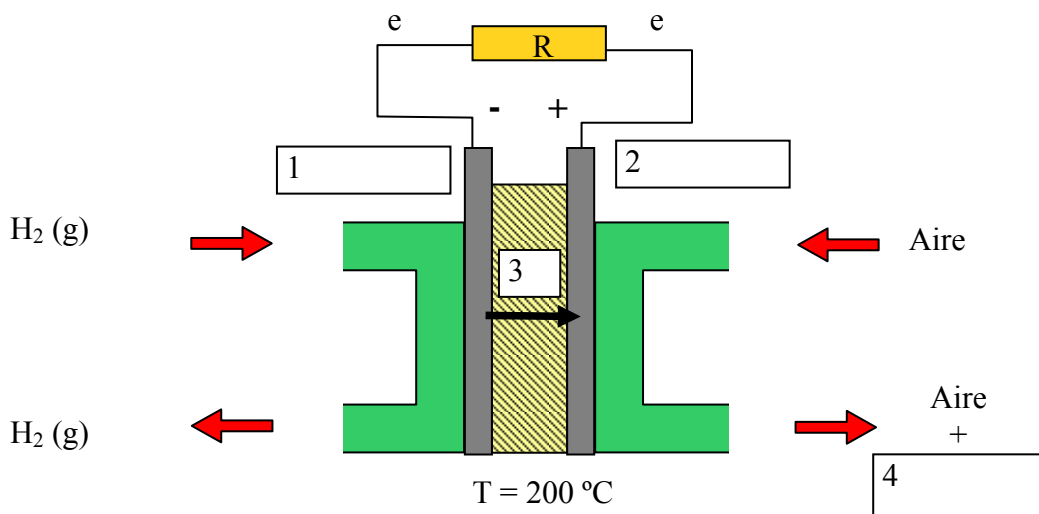
### Examen de Problemas

#### Problema 1. Pilas de combustible (100 puntos)

El uso de hidrógeno como combustible para los coches esta fuertemente promovido por los gobiernos de diferentes países y por la Unión Europea. Este tipo de combustible evita la generación de dióxido de carbono por parte de los coches y por ello es motivo de estudio en muchos grupos de investigación. Para poder usar el hidrógeno como combustible hacen falta unos dispositivos capaces de convertir la energía química que almacena el hidrógeno en energía útil, este dispositivo es la pila de combustible.

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que produce energía de forma continua, es decir, los reactivos se regeneran de forma continua.

El esquema típico de una pila de combustible es el siguiente. El dispositivo tiene una entrada de hidrógeno y otra de aire y sus respectivas salidas (donde salen los productos de la reacción química que se produce y el reactivo que queda sin reaccionar). El ánodo y el cátodo están conectados por una membrana polimérica conductora similar a un electrólito. El rango de temperaturas de trabajo es elevado, pero en la pila modelo que proponemos en este problema la temperatura es constante e igual a 200 °C.





El rendimiento de las pilas de combustible ( $\eta$ ), a diferencia de los motores de combustión, no está limitado por el ciclo de Carnot y su rendimiento es elevado. Dicho rendimiento  $\eta$  está limitado por el cociente entre  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta H^\circ$ .

En dicha pila se hicieron medidas cinéticas a diferentes temperaturas para obtener la constante de velocidad  $k$  del proceso global que tiene lugar en la pila electroquímica mediante el seguimiento de la concentración del compuesto que se forma en la corriente de aire. Dichos datos se resumen en la siguiente tabla:

T (°C)	k (mmol L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
150	$3,18 \cdot 10^{-10}$
350	$1,15 \cdot 10^{-5}$
550	$2,52 \cdot 10^{-3}$
750	$6,76 \cdot 10^{-2}$

**DATOS:**

Composición aproximada del aire: 1% Ar, 21 % O<sub>2</sub>, 78 % N<sub>2</sub>

Los potenciales estándar de reducción de los diferentes pares redox son:

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ ,  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  (suponer que no varían con la temperatura)

La entalpía estándar de formación estándar del agua líquida a 25 °C es de -284,67 kJ/mol.

Calor latente de vaporización del agua = 540,67·Kcal/kg (40,68 kJ/mol)

1 cal = 4,18 J

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Carga del electrón =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ atm L}^{-1} \text{ K}^{-1}$

1. Indicar cuál es el ánodo y cual es el cátodo de la pila de combustible. Indicar la especie química que pasa a través de la membrana. Indicar el sentido en el que fluyen los electrones. Señalar cual es el producto que se forma en la salida de la corriente del aire. Nota, contestar según la numeración de la figura. (10 puntos)

1:

2:

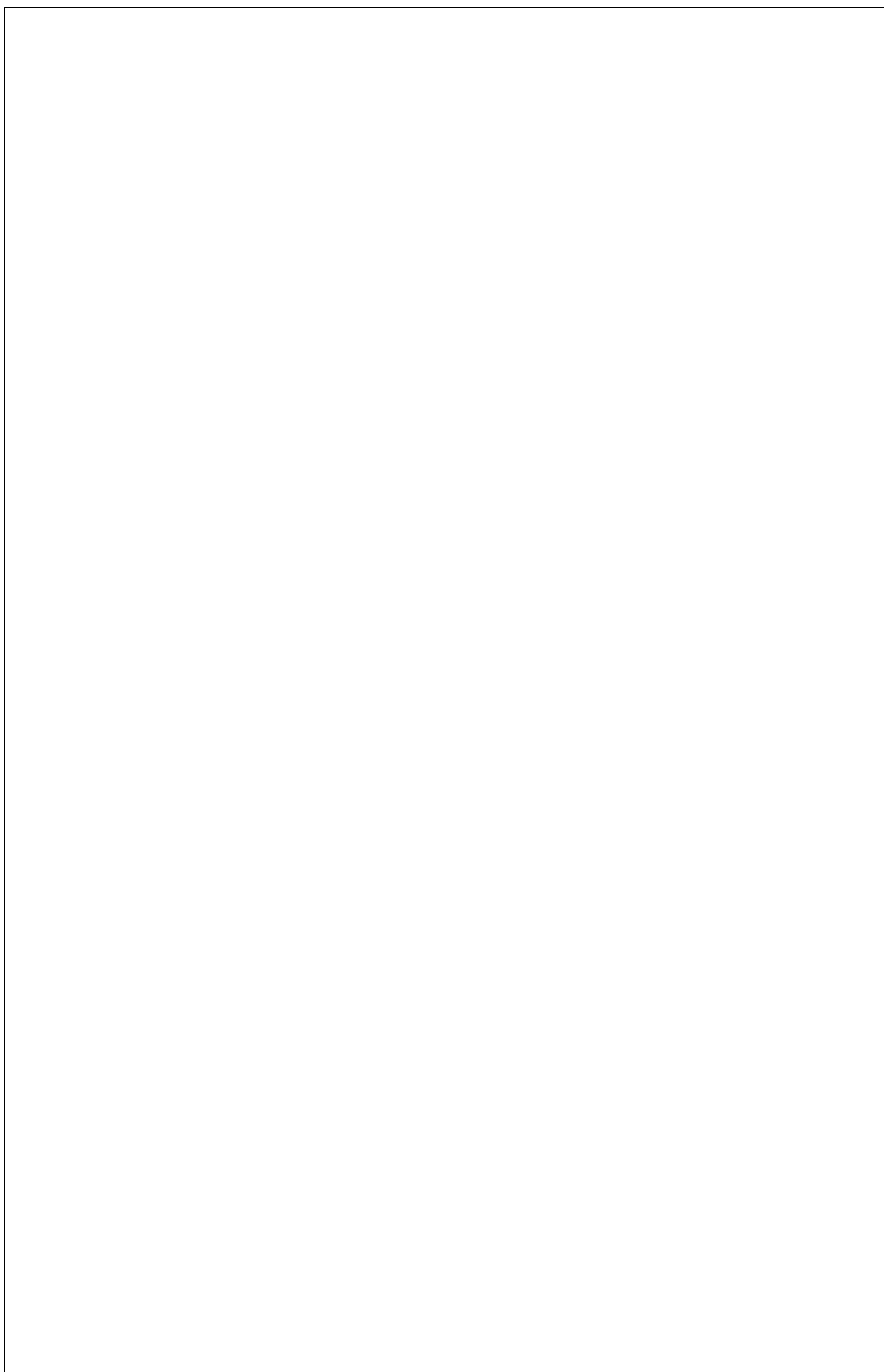
3:

4:

2. Ajustar la semi-reacción química que tiene lugar en el ánodo y la semi-reacción química que tiene lugar en el cátodo. Indicar en cada caso reacción de que tipo de reacción se trata. Escribir la reacción global ajustada y calcular el potencial redox de dicha reacción. Nota, indicar el estado de cada una de las especies químicas que intervienen en la reacción. (20 puntos)

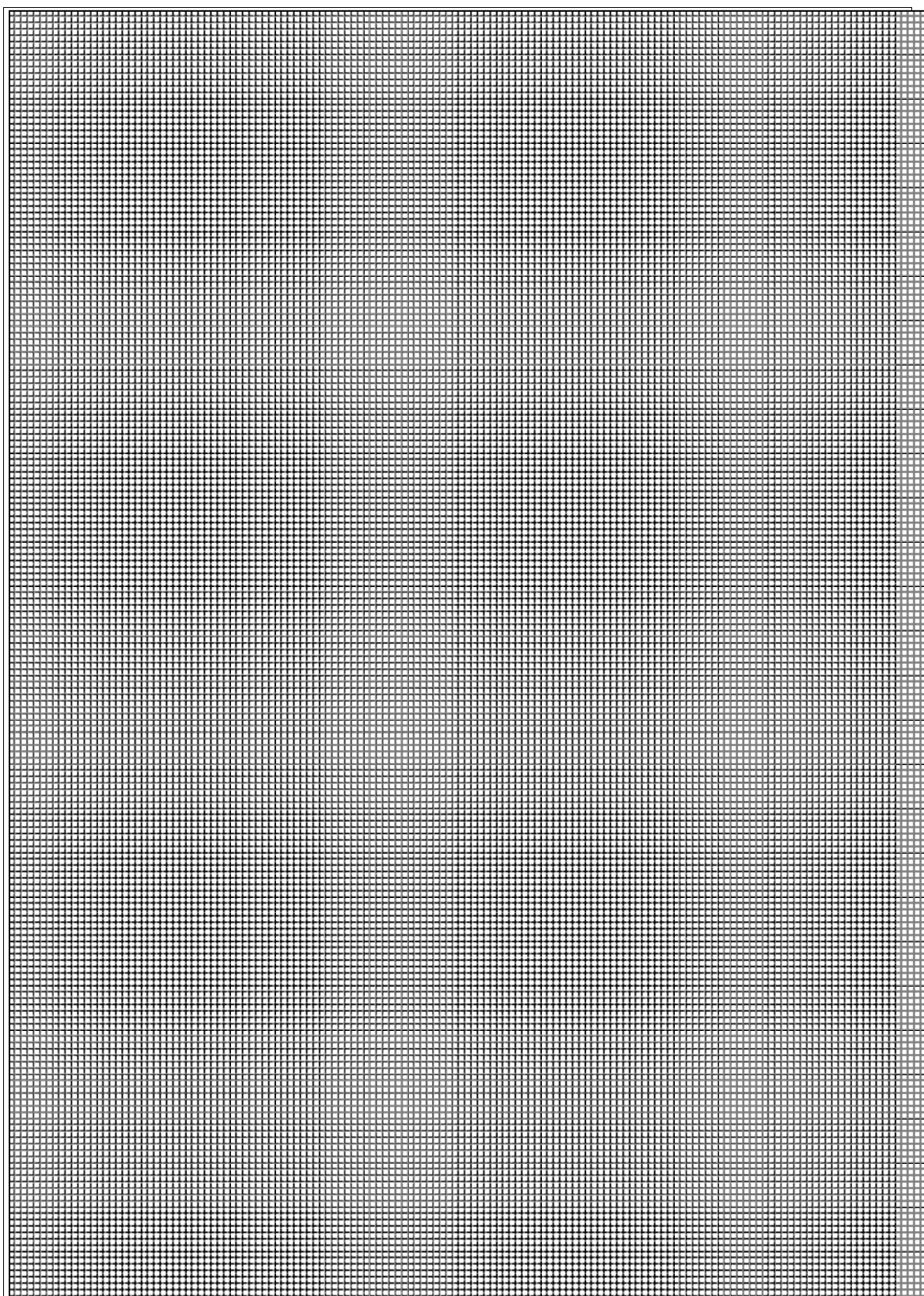
3. Calcular el rendimiento teórico de la pila de combustible a 200 °C. Expresar dicho resultado en tanto por ciento. (25 puntos)

4. Si el rendimiento real de la pila es del 50%, calcular la energía teórica que producirán la reacción completa de 200 L de  $\text{H}_2(\text{g})$  y 400 L de aire sabiendo que el trabajo máximo que se puede obtener en una reacción química es igual a  $\Delta G^\circ$  multiplicado por el rendimiento en tanto por uno. Los volúmenes de los gases están medidos en condiciones normales. (20 puntos)



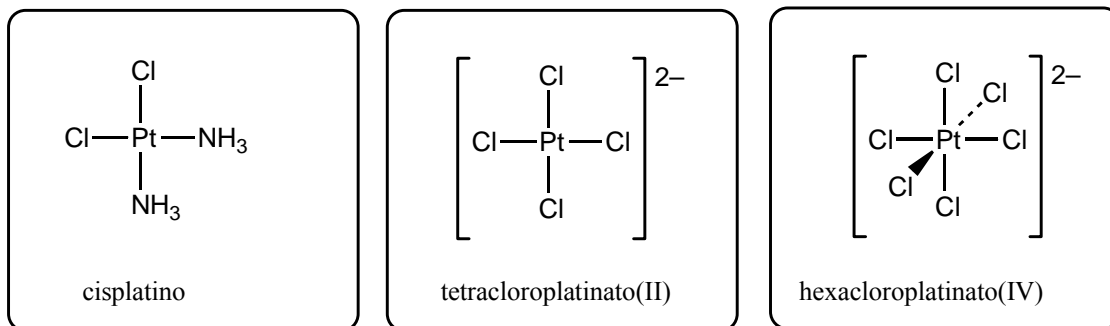
5. Calcular la energía de activación y el factor de frecuencia para el proceso que tiene lugar en la pila electroquímica. Hacer uso de representaciones gráficas para calcular dichos parámetros. (25 puntos)





**Problema 2. Un potente anticancerígeno: el cisplatino (100 puntos)**

El complejo conocido como cisplatino es un potente anticancerígeno, y es el componente principal de la quimioterapia empleada en el tratamiento de varios tipos de cáncer, incluyendo algunos sarcomas y carcinomas muy agresivos. Actúa insertándose en medio del DNA celular e induciendo la apoptosis de las células cancerígenas. El nombre científico del cisplatino es “cis-diamminodichloroplatino (II)”, y es un complejo plano cuadrado, como se muestra en la figura.



El cisplatino se puede obtener fácilmente a partir de platino metálico siguiendo el siguiente esquema de síntesis:

**Primera etapa:** Oxidación de platino metálico con agua regia (una mezcla 4:1 de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados) para dar el anión hexacloroplatinato (IV) según la reacción 1 (sin ajustar), que puede ser precipitado como hexacloroplatinato(IV) de potasio por adición de KCl.

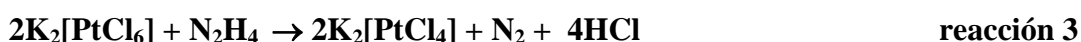
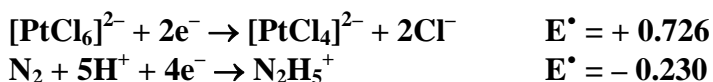


El NO<sub>2</sub> resultante sufre una reacción de dimerización para dar N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Para el equilibrio:



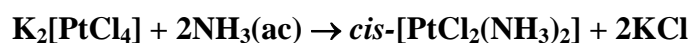
se han medido los valores de  $\Delta H^\circ = 57.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\circ = 175.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Segunda etapa:** Reducción del hexacloroplatinato(IV) de potasio a tetrachloroplatinato(II) de potasio con hidracina, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. En las condiciones de reacción la hidracina se encuentra protonada formando el catión hidrazonio, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, que es quien actúa como reductor (reacción 3) según las semireacciones:

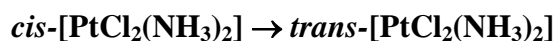


**Tercera etapa:** Sustitución parcial de los cloruros del tetrachloroplatinato(II) de potasio por amoníaco, para dar *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en forma de prismas amarillos (reacción 4). El isómero *trans* es inactivo en la curación del cáncer. La reacción de isomerización (reacción 5) sigue una cinética de primer orden.





reacción 4



reacción 5

Contestar las siguientes preguntas:

1. Ajustar la reacción 1 (20 puntos)

2. Supongamos que tomamos 10,0 g de platino y lo disolvemos en un exceso de agua regia. ¿Qué volumen, medido a presión atmosférica y 25 °C, se debería producir de NO<sub>2</sub> si no se produjera la dimerización expresada en la reacción 2? (20 puntos)

3. ¿Qué volumen de gas se desprende si se tiene en cuenta la reacción 2? (20 puntos)

4. Calcula el potencial normal de la reacción 3 (20 puntos)

5- Supuesta para la reacción 5 una constante de velocidad de  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál será la vida media del isómero *cis* en disolución? (20 puntos)



### Problema 3. La calidad del vinagre (100 puntos)

En la elaboración del vinagre se produce **ácido acético** como producto de la fermentación acética del vino por la acción de acetobacterias que combinan el alcohol del vino y el oxígeno del ambiente para producir ácido acético y agua. La norma que establece la calidad del vinagre establece un mínimo de **acidez** expresado en ácido acético: 6 g/100ml en el vinagre de vino.

1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma?
2. ¿Cómo prepararías 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético?
3. Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido?

#### DATOS:

Fórmula del ácido acético:  $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Constante de disociación del ácido acético,  $K_a = 1,78 \cdot 10^{-5}$ .

Peso molecular del ácido acético 60 g/mol.

Densidad del ácido acético:  $1,049 \text{ g/cm}^3$ .

Pureza del ácido acético comercial (glacial): 100%

1. Si analizamos una muestra de vinagre y obtenemos un pH de 3, ¿estará nuestro vinagre dentro de la norma? (30 puntos)

2. ¿Cómo prepararías 100 ml de disolución de ácido acético a partir del ácido acético comercial para obtener la misma concentración de ácido acético? (30 puntos)

3. Tomamos una disolución de NaOH 0,01 M, para valorar la disolución que de acético preparado anteriormente. Si partimos de 10 ml de ácido acético, ¿qué volumen de NaOH necesitaríamos para neutralizar el ácido?



**Problema 4. El sulfato de hierro (II) heptahidratado como materia prima para la obtención del alumbre de hierro (100 puntos)**

El sulfato de hierro (II) heptahidratado, también llamado vitriolo verde, es la materia prima para la obtención, en el laboratorio, de sales dobles como la denominada alumbre de hierro,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ .



**Sulfato de hierro (II) heptahidratado**



**Cristales de alumbre**

**DATOS:**

$E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ ;  $E^0 (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V}$ ;  $E^0 (\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0,80 \text{ V}$ ;

$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$

Masas atómicas: H=1,008; N=14,00; O=16,00; S=32,07; Fe=55,85.

Constante F=96485 C.mol<sup>-1</sup>; Constante R= 0,082 atm.L.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>

1. La reacción de ácido sulfúrico diluido con hierro elemental conduce a la formación de una disolución de sulfato de hierro (II) de color verde.

a) Escribir la reacción de obtención del sulfato de hierro (II) y determinar el valor de  $\Delta G$  para dicha reacción. (10 puntos)

**b)** Identificar el gas que se desprende durante la reacción y calcular el volumen que ocuparía dicho gas, recogido a la temperatura de 25°C y 700 mm Hg, cuando reaccionan 10 g de hierro del 93% de pureza con la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico diluido. (10 puntos)

**c)** Determine la cantidad de ácido sulfúrico del 95% y densidad 1,84 g/cm<sup>3</sup> que hay que tomar y como se debe proceder, para preparar la cantidad de ácido sulfúrico del 20% y densidad 1,15 g/cm<sup>3</sup> necesaria para reaccionar estequiométricamente con el hierro del apartado **b.** (10 puntos)

**d)** Con el paso del tiempo, sino se toman las medidas adecuadas, la disolución de color verde, en contacto con el aire, se vuelve amarilla como consecuencia de la oxidación de Fe (II) a Fe (III). Justifica la viabilidad de este proceso. (10 puntos)

**e)** Si a la disolución amarilla se le añade un clavo de hierro, aún en presencia de aire, la disolución se vuelve otra vez verde. Justifica la viabilidad de este proceso de reducción. (10 puntos)

f) La eliminación lenta del disolvente conduce a la cristalización de la sal sulfato de hierro (II) heptahidratado. Calcula la masa teórica de sal hidratada que se podría obtener a partir de la cantidad de hierro del apartado **b**. (20 puntos)

**2. En la obtención de alumbre de hierro para la oxidación del Fe (II) a Fe III), en medio ácido sulfúrico, se utiliza ácido nítrico concentrado. A la disolución de sulfato de hierro (III) resultante, una vez eliminado el exceso de los reactivos que no hayan reaccionado, por calentamiento a sequedad y posterior disolución del sólido en 50 cm<sup>3</sup> de agua, se le añade una segunda disolución de sulfato amónico obteniéndose por cristalización el alumbre de hierro.**

a) Justifica la viabilidad de este proceso suponiendo que el producto de reducción del ácido nítrico es el dióxido de nitrógeno. (10 puntos)



**b)** Escribir la reacción de obtención del alumbre de hierro a partir del sulfato de hierro (III) y de sulfato amónico. (10 puntos)

**c)** Si el rendimiento de la cristalización del producto final es del 75%, determina la masa de alumbre de hierro que se obtendría. (10 puntos)