

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Sevilla, 1 y 2 de Mayo de 2010



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. ¿Cuántos neutrones hay en un mol de ${}_{92}^{238}\text{U}$?

- A. $1,6 \times 10^{25}$
 - B. $1,43 \times 10^{26}$
 - C. $5,5 \times 10^{25}$
 - D. $8,8 \times 10^{25}$
 - E. $2,0 \times 10^{26}$
- $N_A = 6,023 \times 10^{23}$

2. ¿Cuál de los siguientes elementos es un sólido en condiciones normales (1 atm y 25°C)?

- A. Br
- B. F
- C. He
- D. P
- E. I

3. En la prueba de un motor, la combustión de 1 L (690 g) de octano en determinadas condiciones, produce 1,5 kg de dióxido de carbono. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de la reacción?

- A. 35,2 %
- B. 65,5 %
- C. 94,0 %
- D. 69,0 %
- E. 70,4 %

Masas atómicas (u): C = 12; O = 16

4. Se hace reaccionar un trozo de tiza de 6,5 g con HCl (aq) diluido y se producen 2,3 g de $\text{CO}_2(\text{g})$. Sabiendo que el CaCO_3 es el único componente de la tiza que reacciona con el HCl, ¿Cuál es el porcentaje en masa de CaCO_3 en la tiza?

- A. 15,6 %
- B. 80,4 %
- C. 40,2 %
- D. 31,1 %
- E. 62,2 %

Masas atómicas (u): C = 12; O = 16; Ca = 40

5. Un vino de 11° tiene 11% en volumen de etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M = 46$). ¿Cuál es la molaridad del etanol en el vino? Densidad del etanol ($20\text{ }^\circ\text{C}$) = $0,7893\text{ g/mL}$

- A. 0,086 M
- B. 1,89 M
- C. 0,95 M
- D. 2,39 M
- E. 5,06 M

6. Indique la proposición correcta en relación a la radiación del espectro electromagnético:

- A. La energía es directamente proporcional a la longitud de onda.
- B. La energía es inversamente proporcional a la frecuencia.
- C. La energía es directamente proporcional al número de ondas.
- D. La longitud de onda y la amplitud de onda son directamente proporcionales.
- E. La luz visible tiene mayor energía que la luz ultravioleta.

7. La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno es:

- A. $-7,27 \times 10^{-25}\text{ J}$
- B. $-2,179 \times 10^{-11}\text{ J}$
- C. $-5,45 \times 10^{-18}\text{ J}$
- D. $+5,45 \times 10^{-11}\text{ J}$
- E. $-2,179 \times 10^{-18}\text{ J}$

Constante de Rydberg, $R_H = 109678\text{ cm}^{-1}$; $c = 2,998 \times 10^{10}\text{ cm s}^{-1}$; $h = 6,626 \times 10^{-27}\text{ erg s}$

8. ¿Cuántos electrones desapareados hay en un ion de Fe^{3+} ($Z = 26$) en su estado fundamental?

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

9. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas corresponde a un estado excitado?

- A. $1s^2 2s^2 2p^1$
- B. $1s^2 2s^2 2p^5$
- C. $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$
- D. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
- E. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

10. La siguiente configuración electrónica $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ corresponde al elemento

- A. Ba
- B. Hg
- C. La
- D. Rn
- E. Un metal de doble transición

11. ¿A cuál de los siguientes elementos pueden corresponder las siguientes sucesivas energías de ionización expresadas en eV: 6,0; 18,8; 28,4; 120,0; 153,8?

- A. Na
- B. Mg
- C. Al
- D. Si
- E. P

12. ¿Cuál de los siguientes elementos es más reductor?

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

13. La energía de enlace más fuerte es:

- A. H-H
- B. H-F
- C. H-Cl
- D. H-Br
- E. H-I

14. Las moléculas diatómicas homonucleares, O₂, N₂, Cl₂, se encuentran ordenadas en sentido creciente de energía de enlace :

- A. O₂, N₂, Cl₂,
- B. Cl₂, N₂, O₂
- C. Cl₂, O₂, N₂
- D. N₂, O₂, Cl₂
- E. O₂, Cl₂, N₂,

15. ¿Cuál de las siguientes moléculas no es lineal?

1. CO₂ 2. I₃⁻ 3. N₂O 4. C₂H₂ 5. SiO₂

- A. Sólo 2
- B. 1 y 2
- C. 2 y 3
- D. Sólo 3
- E. Sólo 5

16. Los ángulos de enlace O-C-O en el ion CO₃²⁻ son aproximadamente:

- A. Todos 120°
- B. Todos 180°
- C. Todos 109,5°
- D. Todos 90°
- E. Dos 90° y uno 180°

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

- A. SF₆
- B. H₂O
- C. SF₄
- D. XeF₂
- E. XeF₄

18. ¿Qué propiedades de los líquidos aumentan con las fuerzas intermoleculares?

- A. Sólo la presión de vapor.
- B. Sólo la entalpía de vaporización.
- C. Sólo la temperatura de ebullición.
- D. La entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición.
- E. La presión de vapor y la entalpía de vaporización.

19. ¿En cuál de los siguientes casos el gas se aproxima más al comportamiento ideal?

- A. $\text{H}_2(\text{g})$ a 300°C y 500 mmHg
- B. $\text{H}_2(\text{g})$ a 300 K y 500 mmHg
- C. $\text{CH}_4(\text{g})$ a 300°C y 500 mmHg
- D. $\text{N}_2(\text{g})$ a 300°C y 100 mmHg
- E. $\text{N}_2(\text{g})$ a 300 K y 500 mmHg

20. Una muestra de gas se encuentra en un volumen V_1 a una presión P_1 y temperatura T_1 . Cuando la temperatura cambia a T_2 , manteniendo el volumen constante, la presión P_2 será:

- A. T_1T_2/P_1
- B. P_1/T_1T_2
- C. P_1T_1/T_2
- D. T_1/P_1T_2
- E. P_1T_2/T_1

21. Dos muestras de $\text{N}_2(\text{g})$ y $\text{SO}_2(\text{g})$, cada una de ellas de 50 g , a temperatura de 25°C y 750 mmHg tendrán las mismas

- A. Velocidades moleculares medias.
- B. Velocidades de effusion medias.
- C. Número de moléculas.
- D. Volúmenes.
- E. Energías cinéticas moleculares medias.

22. ¿Cuál de las siguientes parejas de gases será más difícil de separar por el método de efusión gaseosa?

- A. O_2 y CO_2
- B. N_2 y C_2H_4
- C. H_2 y C_2H_4
- D. He y Ne
- E. O_2 y He

Masas atómicas (u): $\text{H} = 1$; $\text{He} = 4$; $\text{C} = 12$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$; $\text{Ne} = 20$

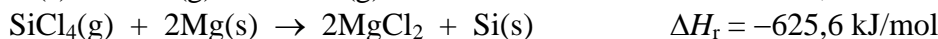
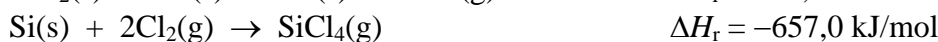
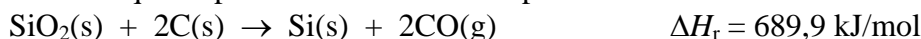
23. ¿Cuál de las siguientes moléculas produce mayor descenso de la temperatura de fusión del agua?

- A. CaCl_2
- B. NaCl
- C. CH_3OH
- D. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$
- E. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$

24. La representación gráfica del logaritmo neperiano de la presión de vapor de un líquido puro frente a $1/T$ para un intervalo pequeño de temperatura es una línea recta. Se puede afirmar que:

- A. La pendiente es proporcional a la entalpía de vaporización.
- B. La pendiente es igual a la entalpía de vaporización.
- C. La ordenada en el origen es proporcional a la entalpía de vaporización.
- D. La ordenada en el origen es igual a la entalpía de vaporización.
- E. La pendiente es igual a la entropía de vaporización.

25. El silicio utilizado en los semiconductores se obtiene a partir de la arena, SiO_2 , mediante una reacción que se puede dividir en tres etapas:



Sabiendo que el CO y MgCl_2 son subproductos, la entalpía para la formación de 100 g de silicio por medio de esta reacción es:

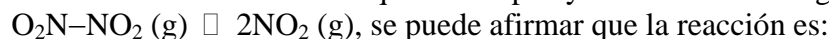
- A. -2117 kJ
- B. 2117 kJ
- C. -592,7 kJ
- D. 592,7 kJ
- E. 658,5 kJ

Masa atómica (u): Si = 28

26. Una taza de 137 g a $20,0^\circ\text{C}$ se llena con 246 g de café caliente a $86,0^\circ\text{C}$. El calor específico del café es $4,00 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ y el de la taza $0,752 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$. Suponiendo que no hay pérdida de calor a los alrededores, ¿cuál es la temperatura final del sistema: taza + café?

- A. $79,7^\circ\text{C}$
- B. $93,7^\circ\text{C}$
- C. $98,4^\circ\text{C}$
- D. $76,0^\circ\text{C}$
- E. $53,0^\circ\text{C}$

27. Teniendo en cuenta los enlaces que se rompen y se forman en la siguiente reacción:



- A. Exotérmica.
- B. Endotérmica.
- C. Exoentrópica.
- D. Endoentrópica.
- E. Espontánea.

28. A partir de la siguiente tabla de entalpías de reacción, calcule la energía de red del $\text{KF}(\text{s})$, definida en el sentido de formación del retículo cristalino:



- A. 818 kJ mol^{-1}
- B. -818 kJ mol^{-1}
- C. 898 kJ mol^{-1}
- D. -898 kJ mol^{-1}
- E. -228 kJ mol^{-1}

29. Para la siguiente reacción: $\text{HCOOH}(\text{l}) \leftrightarrow \text{HCOOH}(\text{g})$

Si la variaciones de entalpía y energía libre estándar a 298 K son $46,60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $10,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, calcule el punto de ebullición normal del $\text{HCOOH}(\text{l})$.

- A. $84,4 \text{ K}$
- B. $84,4^\circ\text{C}$
- C. 262°C
- D. 109°C
- E. 382°C

30. Si una sustancia tiene un calor de condensación de $-1,46 \text{ kJ/g}$ y un calor de sublimación de $4,60 \text{ kJ/g}$, ¿cuál es el calor de solidificación en kJ/g ?

- A. $4,60 - 1,46$
- B. $-(4,60 + 1,46)$
- C. $1,46 - 4,60$
- D. $4,60 + 1,46$
- E. Ninguna de las respuestas anteriores

31. El número de coordinación y el estado de oxidación del ion metálico central en el complejo $[\text{CrBr}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ son, respectivamente:

- A. 6 y +1
- B. 6 y +3
- C. 2 y +1
- D. 2 y +3
- E. 4 y +3

32. En una reacción de primer orden del tipo $\text{A} \rightarrow \text{P}$, si el 90% de A se convierte en P en 30 min, ¿cuál es el tiempo de vida media?

- A. 18,0 min
- B. 9,03 min
- C. 0,076 min
- D. 0,11 min
- E. 13,0 min

33. Para la siguiente reacción: $4\text{HBr}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Br}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,

- A. Las unidades de la constante de velocidad no dependen de la ecuación de velocidad.
- B. El orden total de reacción puede pronosticarse a partir de la ecuación estequiométrica anterior.
- C. La velocidad de formación de agua es igual a la velocidad de desaparición de HBr.
- D. Las unidades de la velocidad de reacción son $\text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- E. La velocidad de reacción es muy elevada ya que se trata de una reacción en fase gaseosa.

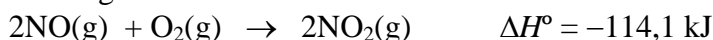
34. Para la reacción $\text{A} \rightarrow \text{Productos}$, se obtienen los siguientes datos:

$[\text{A}] = 1,512 \text{ M}$	$t = 0 \text{ min}$
$[\text{A}] = 1,490 \text{ M}$	$t = 1,0 \text{ min}$
$[\text{A}] = 1,469 \text{ M}$	$t = 2,0 \text{ min}$

¿Cuál es la velocidad inicial de la reacción en este experimento?

- A. 0,40 M/min
- B. 0,022 M/min
- C. 0,089 M/min
- D. $9,8 \times 10^{-3} \text{ M/min}$
- E. 0,011 M/min

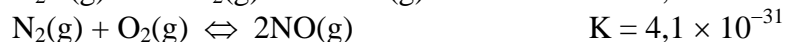
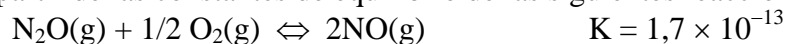
35. Para la siguiente reacción:



¿Cuál de los siguientes cambios conduce a un aumento de NO_2 en el equilibrio?

- A. Aumento de la temperatura
- B. Aumento de la presión.
- C. Aumento de volumen.
- D. Adición de N_2 a volumen constante
- E. Ninguno de los cambios anteriores.

36. A partir de las constantes de equilibrio de las siguientes reacciones:



El valor de la constante de equilibrio para la siguiente reacción $\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ es:

- A. $7,0 \times 10^{-44}$
- B. $4,2 \times 10^{17}$
- C. $2,4 \times 10^{-18}$
- D. $1,6 \times 10^{-9}$
- E. $2,6 \times 10^{-22}$

37. Para la reacción: $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$,

$K_p = 91,4$ a 350K y $K_p = 2,05 \times 10^{-4}$ a 298K ¿Cuál es el valor de ΔH° para esta reacción?

- A. $49,9 \text{ kJ}$
- B. $2,08 \times 10^3 \text{ kJ}$
- C. $3,74 \times 10^{-2} \text{ kJ}$
- D. 217 kJ
- E. 446 kJ

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

38. ¿Cuál de los siguientes es un conjunto de especies que podrían actuar como bases de Lewis?

- A. OH^- , HCl , H^+
- B. CH_3SH , H_2O , BF_3
- C. PH_3 , $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, NH_3
- D. $\text{Na}(\text{OH})$, MgCl_2 , Co^{3+}
- E. Ni^{2+} , NH_3 , Cl^-

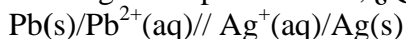
39. 10.-Al hacer burbujear SO_2 a través de una disolución de hidróxido sódico en exceso, se formará:

- A. Na_2SO_3
- B. Na_2SO_4
- C. NaHSO_4
- D. NaHSO_3
- E. H_2SO_3

40. ¿Cuál de las siguientes especies químicas es anfótera?

- A. H^+
- B. CO_3^{2-}
- C. HCO_3^-
- D. H_2CO_3
- E. H_2

41. Para la siguiente pila voltaica, ¿Qué cambio producirá un aumento en el potencial de la pila?



- A. Aumento de $[\text{Pb}^{2+}]$
- B. Aumento de $[\text{Ag}^+]$
- C. Eliminación de $\text{Pb}(\text{s})$
- D. Eliminación de $\text{Ag}(\text{s})$
- E. Adición de $\text{Ag}(\text{s})$

42. Indique el agente oxidante más fuerte:

- A. Au^{3+}
- B. Cl_2
- C. Ag
- D. Cu^{2+}
- E. Cl^-

$$E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = 1,498 \text{ V}; E^\circ(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = 1,360 \text{ V}; E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,339 \text{ V}; E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799 \text{ V}$$

43. El interior de una tetera está recubierto con 10 g de CaCO_3 . ¿Cuántos lavados serían necesarios para disolver todo el CaCO_3 , si en cada lavado se gastan 250 mL de agua? ($K_{ps} \text{CaCO}_3 = 4,0 \cdot 10^{-9}$)

- A. 1,0
- B. 25,0
- C. 632,4
- D. 1264,0
- E. 158,0

Masa atómica (u): Ca = 40,1

44. Los siguientes compuestos ordenados en sentido creciente de su fuerza como ácidos es:



- A. $\text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}, \text{Ar-OH}, \text{CH}_2\text{Cl-COOH}$
- B. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}, \text{Ar-OH}, \text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_2\text{Cl-COOH}$
- C. $\text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_2\text{Cl-COOH}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}, \text{Ar-OH}$
- D. $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}, \text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}, \text{Ar-OH}$
- E. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{-COOH}, \text{CH}_2\text{Cl-COOH}, \text{Ar-OH}$

45. Se hacen reaccionar completamente 2,8 g de un alqueno puro, que contiene un único doble enlace por molécula, con 8,0 g de bromo, en un disolvente inerte. ¿Cuál es la fórmula molecular del alqueno?

- A. C_2H_4
- B. C_3H_6
- C. C_4H_8
- D. C_6H_{12}
- E. C_8H_{16}

Masa atómica (u): Br = 79,9

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA



Número de identificación

Examen de Cuestiones

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA Sevilla, 1 y 2 de Mayo de 2010



HOJA DE RESPUESTAS

Marque con una cruz (x) la casilla correspondiente a la respuesta correcta

Nº	A	B	C	D	E
1				X	
2				X	X
3					X
4		X			
5		X			
6			X		
7					X
8					X
9			X		
10		X			
11			X		
12			X		
13	X				
14			X		
15					X

Nº	A	B	C	D	E
16	X				
17			X		
18				X	
19				X	
20					X
21					X
22		X			
23	X				
24	X				
25	X				
26	X				
27		X			
28		X			
29				X	
30			X		

Nº	A	B	C	D	E
31		X			
32		X			
33				X	
34		X			
35		X			
36			X		
37				X	
38			X		
39	X				
40			X		
41	X				
42	X				
43			X		
44		X			
45			X		

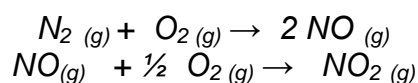
XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



EXAMEN DE PROBLEMAS

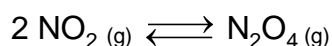
PROBLEMA 1. LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO. IMPACTO AMBIENTAL

El oxígeno y el nitrógeno se combinan formando varios compuestos químicos gaseosos que reciben el nombre genérico de "óxidos de nitrógeno", a menudo abreviado con el término NO_x . Algunas de las reacciones en las que se producen óxidos de nitrógenos son las siguientes:



Algunos de estos compuestos, principalmente el monóxido de nitrógeno (NO), y sobre todo el dióxido de nitrógeno (NO_2), producen **importantes impactos ambientales y en la salud**. La acción humana está incrementando la emisión de este tipo de gases, mediante el escape de vehículos motorizados, sobre todo de tipo diesel, la combustión del carbón, petróleo o gas natural, el uso de fertilizantes, el incremento de residuos de origen humano y animal, y durante diversos procesos industriales. Conocer el comportamiento de los óxidos de nitrógeno es vital para evaluar su efecto ambiental y en la salud.

Las moléculas paramagnéticas de NO_2 en fase gas se asocian (dimerizan) para dar moléculas diamagnéticas de N_2O_4 según el equilibrio siguiente:



XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010

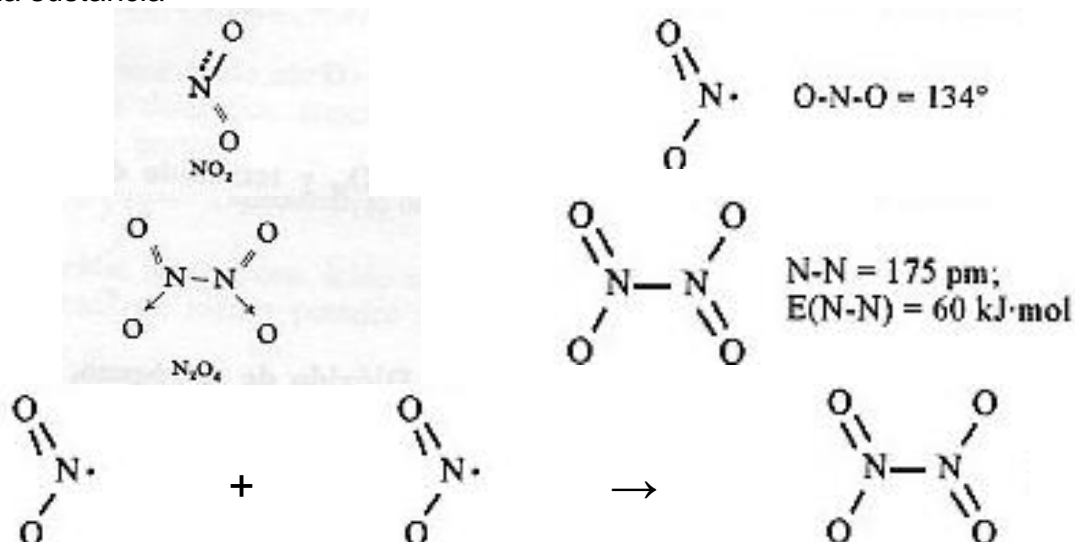


A) Teniendo en cuenta que la molécula de NO_2 tiene un electrón desapareado (es paramagnética) mientras que la molécula N_2O_4 no presenta electrones desapareados (es diamagnética), establezca las estructuras de Lewis usando el concepto de resonancia para representar los enlaces presentes en la molécula NO_2 . Ilustre, mediante diagramas de orbitales atómicos y moleculares, cómo dos moléculas de NO_2 (g) se combinan para generar una molécula de N_2O_4 (g) **[1 punto]**

SOLUCIÓN

Con el fin de explicar el enlace entre átomos que difieren poco en su electronegatividad, Lewis sugirió que dichos átomos pueden alcanzar una estructura estable (tipo gas noble) compartiendo pares de electrones. Observó que este tipo de compuestos, los covalentes, tenían un número par de electrones, existiendo algunas excepciones, como el NO_2 donde existen $5 + 2 \times 6 = 17$ electrones, justificándose su existencia diciendo que evoluciona a tetraóxido de dinitrógeno (N_2O_4) con un número par de electrones. Los electrones externos se sitúan formando parejas y aquellos que queden desapareados se unen con los de otro átomo, formando una pareja común a los dos átomos.

La molécula de NO_2 tiene un número impar de electrones, lo que explica su color intenso y su fácil dimerización. Las estructuras del NO_2 y del N_2O_4 son unas en resonancia entre varias configuraciones electrónicas. Representamos una para cada sustancia

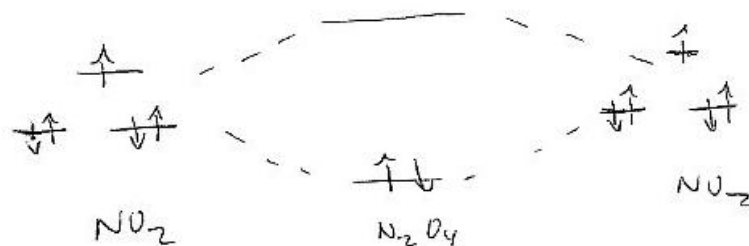


También mediante la teoría de Orbitales Moleculares se puede explicar la

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010

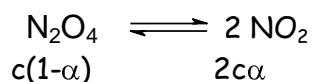


formación del tetraóxido de dinitrógeno



B) A 298 K, el valor de ΔG^0 de formación para el $N_2O_4(g)$ es de + 98,28 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mientras que para el $NO_2(g)$ es +51,84 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Partiendo de un mol de $N_2O_4(g)$ a 1,0 atm y 298 K, calcule la fracción de $N_2O_4(g)$ que se habrá descompuesto si se mantiene constante la presión total a 1,0 atm y la temperatura a 298 K. [3 puntos]

SOLUCIÓN



$$n^{\circ} \text{ total de moles} = c(1-\alpha) + 2c\alpha = c(1+\alpha)$$

$$x_{NO_2} = \frac{2c\alpha}{c(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \qquad x_{N_2O_4} = \frac{c(1-\alpha)}{c(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$\Delta G^0_{298K} = 2 \times 51,84 \text{ kJ mol}^{-1} - 98,28 \text{ kJ mol}^{-1} = 5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0_{298K}}{RT} = -\frac{5,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \times 298K} \frac{1000J}{1kJ} = -2,1795632$$

$$K = 0,113$$

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



$$K = \frac{x_{NO_2}^2 P_T^2}{x_{N_2O_4} P_T} = \frac{2^2 \alpha^2}{\frac{(1+\alpha)^2}{1-\alpha}} P_T = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} P_T = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P_T$$

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 0,113$$

$$0,113 - 0,113\alpha^2 = 4\alpha^2 ; 0,113 = 0,113\alpha^2 + 4\alpha^2 ; 0,113 = 4,113\alpha^2$$

$$\alpha^2 = 0,0274; \alpha = 0,166 \approx 0,17$$

- C)** Si el valor de ΔH^0 para la reacción $N_2O_4 (g) \rightarrow 2 NO_2 (g)$ es $+53,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ¿para qué valor de la temperatura la fracción descompuesta de $N_2O_4 (g)$ sería doble del valor calculado en el apartado anterior (B)? **[3 puntos]**

SOLUCIÓN

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \frac{\ln K_{298K}}{\ln K_T} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\alpha_T = 2\alpha = 2 \times 0,170 = 0,340$$

$$K_T = \frac{4\alpha_T^2}{(1-\alpha_T^2)} = \frac{4 \times 0,340^2}{1-0,340^2} = \frac{0,4624}{0,8844} = 0,523$$

$$\ln \frac{0,113}{0,523} = -\frac{53,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \frac{1000\text{J}}{1\text{kJ}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

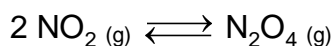
$$2,40216 \times 10^{-4} \frac{1}{K} = \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T} = 3,11548 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad T = 320,98\text{K} = 321\text{K}$$

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010

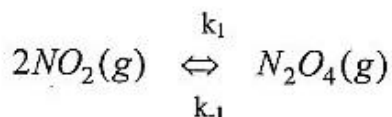


D) La disociación de $N_2O_4(g)$ para dar $NO_2(g)$ es una reacción de primer orden con una constante específica de velocidad de $5,3 \times 10^4 s^{-1}$ a 298 K, mientras que la reacción de asociación de $NO_2(g)$ para dar $N_2O_4(g)$ es de segundo orden con una constante de velocidad específica de $9,8 \times 10^6 L mol^{-1} s^{-1}$ a 298 K. Calcule el valor de la constante K_c a 298 K para el equilibrio:



¿Cuál es el valor de la constante K_p para este mismo equilibrio a 298 K ?
[3 puntos]

SOLUCIÓN



$$v_1 = k_1 [NO_2]^2 \qquad v_{-1} = k_{-1} [N_2O_4]$$

En el equilibrio ambas velocidades son iguales por tanto

$$k_1 [NO_2]^2 = k_{-1} [N_2O_4] \qquad \frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2}$$

$$K_c = \frac{9,8 \times 10^6 \frac{L}{mol s}}{5,3 \times 10^4 s^{-1}} = 184,9 \frac{L}{mol}$$

$$K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P_{NO_2}^2} = \frac{[N_2O_4]RT}{[NO_2]^2 (RT)^2} = K_c \frac{1}{RT} = 184,9 \frac{L}{mol} \frac{Kmol}{0,082 atmL} \frac{1}{298K}$$

$$K_p = 7,57 atm^{-1}$$

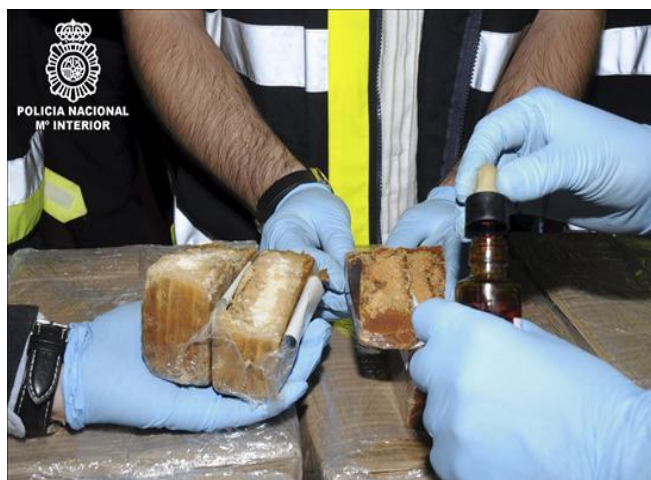
DATOS: Constante $R = 0,082 atm.L.K^{-1}.mol^{-1}$

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



PROBLEMA 2. LA QUÍMICA EN LA IDENTIFICACIÓN DE ESTUPEFACIENTES

Una de las áreas de la Química Aplicada es la identificación de estupefacientes. Con tecnología y personal especializado en los análisis, pone sus servicios a disposición de las autoridades judiciales en el estudio técnico y científico de los elementos materia de prueba. Las muestras son recolectadas en el lugar de los hechos mediante inspección judicial y luego de realizada la prueba preliminar, estas muestras junto con su registro de cadena de custodia son enviadas al área de química aplicada para su plena identificación, la cual se realiza mediante la aplicación de pruebas físicas (pH, color, apariencia, solubilidad), químicas y análisis instrumental.



- A) En un registro de aduana fue intervenido un paquete conteniendo una sustancia cuyo análisis reveló que contenía una cierta cantidad de una sustancia pura que estaba formada por C, H, O y N. Este hecho y la apariencia de la sustancia, hizo suponer a la policía científica que dicha sustancia podría ser cocaína ($C_{17}H_{21}O_4N$). En la combustión completa de 5,00 g de dicho compuesto orgánico se obtiene 6,294 litros de CO_2 , 0,185 litros de N_2 (ambos medidos en condiciones normales) y 3,123 gramos de H_2O . Sabiendo que la masa molecular de la cocaína es 303,35 g mol^{-1} determine la fórmula empírica y la fórmula molecular de dicha sustancia y demuestre con ello que efectivamente es cocaína. **[4 puntos]**

**XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010**



SOLUCIÓN

5 g de sustancia $\xrightarrow{O_2}$ 6,294 L de CO₂ + 0,185 L de N₂ + 3,123 g de H₂O

$$\frac{22,4 \text{ L de CO}_2}{1 \text{ átomo-g de C}} = \frac{6,294 \text{ L de CO}_2}{x}; x = 0,281 \text{ átomos-g de C}$$

- Número de gramos de C = 0,281 átomos-g de C x $\left\{ \frac{12 \text{ g de C}}{1 \text{ átomo-g de C}} \right\} = 3,372 \text{ g de C};$

$$\frac{22,4 \text{ L de N}_2}{2 \text{ átomo-g de N}} = \frac{60,185 \text{ L de N}_2}{y}; y = 0,165 \text{ átomos-g de N}$$

- Número de gramos de N = 0,165 átomos-g de N x $\left\{ \frac{14 \text{ g de N}}{1 \text{ átomo-g de N}} \right\} = 0,321 \text{ g de N};$

$$\frac{18 \text{ g de H}_2\text{O}}{2 \text{ átomo-g de H}} = \frac{3,123 \text{ g de H}_2\text{O}}{z}; z = 0,347 \text{ átomos-g de H}$$

- Número de gramos de H = 0,347 átomos-g de H x $\left\{ \frac{1 \text{ g de H}}{1 \text{ átomo-g de H}} \right\} = 0,347 \text{ g de H};$

- gramos de O = (5 g de sustancia – (3,372 g de C + 0,321 g de N + 0,347 g de H) = 1,05 g de O.

$$\text{Nº de átomos-g de O} = 1,05 \text{ g de O} \times \left\{ \frac{1 \text{ átomo-g de O}}{16 \text{ g de O}} \right\} = 0,0656 \text{ átomos-g de O}$$

La sustancia tendrá de fórmula C_aH_bO_cN_d

Dividiendo por el menor:

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



$$a = 0,281 / 0,0165 = 17$$

$$b = 0,347 / 0,0165 = 21$$

$$c = 0,0656 / 0,0165 = 4$$

$$d = 0,0165 / 0,0165 = 1$$

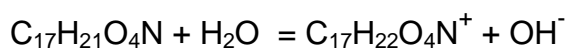
Luego la fórmula empírica será $C_{17}H_{21}O_4N$

Como dice que la masa molecular es 303,35 será:

$$[(17 \times 12) + (21 \times 1) + (4 \times 16) + (1 \times 14)]n = 303n = 303,35$$

Por lo tanto $n = 1$ y la fórmula empírica y molecular coinciden, \Rightarrow La sustancia es cocaína

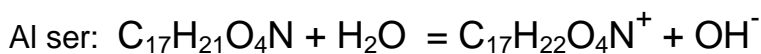
B) Se prepara una disolución disolviendo 9,1 gramos de cocaína en 50 mL de agua y se obtiene un pH de 11,09. Teniendo en cuenta que el equilibrio de disociación de la cocaína puede representarse esquemáticamente según la ecuación:



Calcule el pK_b de la cocaína. [3 puntos]

SOLUCIÓN

$$[\text{cocaína}] = \left\{ \frac{9,1 \text{ g (1 mol / 303,35 g)}}{0,05 \text{ L}} \right\} = 0,6 \text{ M} = c$$



$$K_b = \frac{[C_{17}H_{22}O_4N^+][OH^-]}{[C_{17}H_{21}O_4N]} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c}$$

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



Siendo $x = [\text{OH}^-]$

Al ser $\text{pH} = 11,09 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,09 = 2,91$;

$[\text{OH}^-] = 10^{-2,91} = 1,23 \cdot 10^{-3}$

$$K_b = \frac{[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}]} = \frac{(1,23 \cdot 10^{-3})^2}{0,6} = 2,52 \cdot 10^{-6}$$

$\text{p}K_b = -\log 2,52 \cdot 10^{-6} = 5,59$

C) Para determinar el porcentaje de cocaína contenido en el alijo de droga intervenida se disolvieron en agua 10 gramos de la sustancia encontrada hasta completar 100 mL, y la disolución así obtenida se valoró con ácido clorhídrico 0,5 M, en presencia de un indicador, observándose que el viraje del indicador se producía al añadir 8 mL de la disolución de ácido clorhídrico. Determine el porcentaje en peso de cocaína presente en la muestra analizada, teniendo en cuenta que las impurezas presentes en el alijo no presentan propiedades ácido-base. **[3 puntos]**

DATOS: Masas atómicas: H (1); C (12); N (14); O (16);

SOLUCIÓN

$0,5 \text{ M} \times 0,008 \text{ L HCl} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol HCl} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol cocaína}$

$n^\circ \text{ de gramos de cocaína pura} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \times (303,35 \text{ g de cocaína} / 1 \text{ mol de cocaína}) = 1,213 \text{ g.}$

Esto está en 10 g de sustancia, luego en 100 habrá 10 veces más, es decir que el % de la cocaína es de 12,13

XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



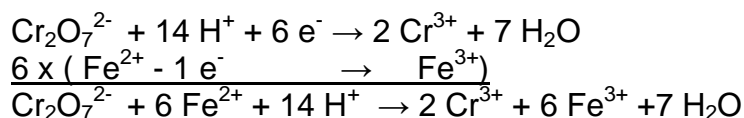
PROBLEMA 3. LAS APLICACIONES DE LAS REACCIONES ELECTROQUÍMICAS: DESDE LA OBTENCIÓN DE ENERGÍA HASTA LA GENERACIÓN DE PRODUCTOS.



Las reacciones de oxidación-reducción son procesos de gran importancia por sus variadas aplicaciones. Así, mientras **las pilas y las baterías** transforman en energía eléctrica la energía química que se obtiene en un proceso redox, en las cubas electrolíticas se emplea la corriente eléctrica para provocar un proceso redox no espontáneo, como por ejemplo **la electrolisis del agua**. Los procesos redox encuentran también aplicaciones en **el análisis cuantitativo de minerales**.

A) El dicromato de potasio (heptaoxodicromato(VI) de potasio), en presencia de ácido clorhídrico, oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} , reduciéndose a Cr^{3+} . Ajuste, por el método del ión-electrón, la ecuación iónica de este proceso. **[1 punto]**

SOLUCIÓN



XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



B) ANÁLISIS DE MINERALES

Una muestra de un mineral de hierro que pesa 2,0000 g, se disuelve en ácido clorhídrico y todo el hierro se transforma en Fe^{2+} (ac), ajustando el volumen de la disolución resultante hasta unos 50 mL, que se colocan en un matraz erlenmeyer para su valoración con una disolución acuosa de dicromato de potasio 0,1 M. En el proceso de valoración el punto final se alcanza cuando se han consumido 35 mL del reactivo valorante. Calcule la riqueza de hierro (porcentaje en masa de hierro) en el mineral analizado. [2 puntos]

SOLUCIÓN

$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 0,035 \text{ L} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$, y por tanto de Fe^{2+} habrá 6 veces más, es decir: 0,021 mol

nº de gramos de Fe = 0,021 mol $\times \frac{55,85 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de Fe}} = 1,1729 \text{ g de Fe}$

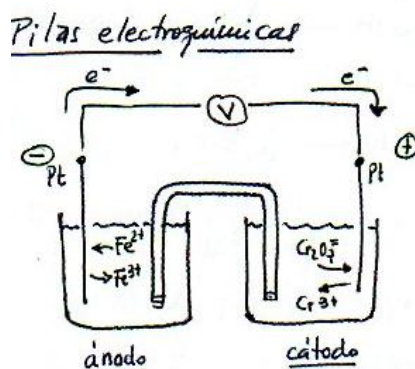
% de Fe = $\frac{1,1729}{2,000} \times 100 = 58,65$

C) PILAS ELECTROQUÍMICAS

Se desea construir una pila electroquímica utilizando el proceso redox descrito en el apartado (A). Teniendo en cuenta los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso:

- 1) Haga una representación esquemática de dicha pila, indicando razonadamente el ánodo, el cátodo y el sentido del movimiento de los electrones en la pila, teniendo en cuenta que se utilizan electrodos inertes. [1 punto]

SOLUCIÓN



XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



2) Establezca la notación de la pila. [0,5 puntos]

SOLUCIÓN

La representación es el denominado diagrama de celda. Se escribe a la izquierda el proceso de oxidación (ánodo) y, a continuación, el de reducción (cátodo). La doble barra, ||, indica que los dos semielementos (los compartimentos) están separados por un puente salino. Cada línea vertical representa una separación de fase.



Todos los componentes a = 1

3) Calcule la f.e.m. de la pila que podría formarse si ésta opera en condiciones estándar. [1 punto]

SOLUCIÓN

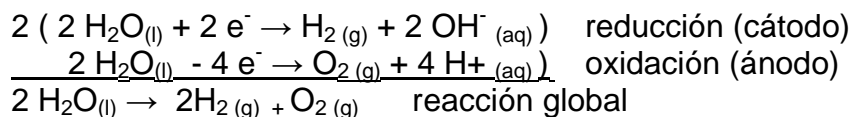
$$\text{f.e.m.} = \varepsilon_{\text{pila}}^0 = \varepsilon_{\text{cátodo}}^0 - \varepsilon_{\text{ánodo}}^0 = 1,33 \text{ V} - 0,77 \text{ V} = 0,56 \text{ V}$$

D) ELECTROLÍISIS DEL AGUA

Si en un recipiente que contiene agua ligeramente acidulada se introducen dos electrodos conectados a una fuente de corriente continua, se producirá la transformación de agua en hidrógeno y oxígeno (electrolisis del agua).

1) Escriba las correspondientes semirreacciones de reducción y de oxidación así como la reacción global que tiene lugar en la cuba electrolítica. [1 punto]

SOLUCIÓN



XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010



- 2) A partir de los potenciales estándar de reducción de los semipares que intervienen en el proceso, calcule la energía mínima (en kJ) necesaria para electrolizar 100 g de agua. **[1 punto]**

SOLUCIÓN

$$\varepsilon^0_{\text{celda electrolítica}} = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}} = 1,23 \text{ V} + 0,83 \text{ V} = 2,06 \text{ V}$$

2 moles de H₂O necesitan 4 moles de e⁻, luego 1 mol de H₂O necesitará 2 moles de e⁻

$$100 \text{ g de H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ H}_2\text{O g}} = 5,56 \text{ mol H}_2\text{O}$$

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{2 \text{ moles e}^-} = \frac{5,56 \text{ moles H}_2\text{O}}{x \text{ moles e}^-}; x = 11,2 \text{ moles e}^-$$

$$q = 11,2 \text{ mol de e}^- \times \frac{96500 \text{ culombios}}{1 \text{ mol e}^-} = 1073080 \text{ Culombios}$$

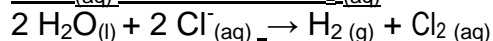
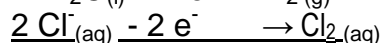
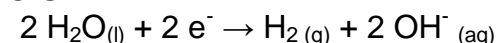
$$E_{\text{mínima}} = q \times \varepsilon^0_{\text{celda electrolítica}} = 1073080 \times 2,06 = 2210544,8 \text{ J} = 2210,54 \text{ kJ}$$

E) OBTENCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL CLORO

A una cuba electrolítica que contiene agua se le añade cloruro de sodio.

- 1) ¿Qué tiempo habrá tenido que estar circulando una corriente de 0,5 A para descargar 1 litro de cloro, en estado gaseoso medido en condiciones normales en la electrolisis del cloruro de sodio en disolución acuosa? **[1 punto]**

SOLUCIÓN



$$1 \text{ litro Cl}_2 \text{ (en c.n.)} \times \frac{1 \text{ mol}}{22,4 \text{ litros (en c.n.)}} = 0,04464 \text{ mol Cl}_2 = n$$

1 mol de Cl₂ pone en juego 2 mol de e⁻ (Z = 2)

$$q = n \cdot z \cdot F = 0,04464 \text{ mol Cl}_2 \times 2 \times 96500 \frac{\text{culombios}}{\text{mol}} = 8616,07 \text{ culombios}$$

**XXIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
SEVILLA, 1 Y 2 DE MAYO 2010**



$$I = \frac{q}{t}; 1 \text{ amperio} = \frac{1 \text{ culombic}}{1 \text{ segundo}};$$

$$8616,07 \text{ culombios} = 0,5 \text{ A} \times t \text{ segundos}$$

$$t = 17232 \text{ segundos} = 4,79 \text{ horas.}$$

2) ¿Qué masa de hidrógeno se habrá obtenido en el mismo tiempo?
[0,5 puntos]

SOLUCIÓN

$$0,04464 \text{ mol Cl}_2 \equiv 0,04464 \text{ mol H}_2 \times \frac{2 \text{ g}}{1 \text{ mol H}_2} = 0,08928 \text{ g de H}_2$$

3) Se hace circular una corriente eléctrica de 3,5 V y 0,5 A, ¿Que coste supone la producción de 1 m³ de cloro si el precio industrial del kW·h es de 3 céntimos de euro? [1 punto]

SOLUCIÓN

$$\text{Energía} = q \cdot V = 8616,07 \frac{\text{culombic}}{\text{litro}} \times \frac{1000 \text{ litros}}{1 \text{ m}^3} \times 3,5 \text{ V} = 30156245 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$$

$$30156245 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{ cloro}} \times \frac{1 \text{ kW}\cdot\text{h}}{3,6 \cdot 10^6 \text{ J}} \times \frac{0,03 \text{ €}}{1 \text{ kW}\cdot\text{h}} = \frac{0,25 \text{ €}}{\text{m}^3 \text{ de cloro}}$$

DATOS: potenciales estándar de reducción:

$$E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = + 1,23 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{H}_2(\text{g})) = - 0,83 \text{ V}$$

$$1 \text{ Faraday} = 96.500 \text{ Culombios}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Masas atómicas: H (1); O (16); Fe (55,85)