



XXXII OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2018

1. Entre los elementos aluminio, cloro, fósforo, y azufre, indique el que forma el ion de mayor tamaño con una configuración electrónica de gas noble en estado fundamental
- Al
 - P**
 - S
 - Cl

Todos están en el tercer periodo y los iones con configuración de gas noble serían los Al^{3+} , Cl^- , P^{3-} y S^{2-} . El catión Al^{3+} será el menor de todos; respecto a los aniones será mayor el que tenga más carga negativa que se corresponde con el P^{3-} . Los valores, en Å, de los iones estables son los recogidos en la tabla adjunta. La respuesta correcta será la **opción b**

Ion	Al^{3+}	Cl^-	P^{3-}	S^{2-}
$r(\text{Å})$	0,53	1,81	2,12	1,84

2. En un átomo polielectrónico se han asignado números cuánticos a distintos electrones tal como se indica en la tabla adjunta. Tendrán la misma energía:

- Ninguno, todos tienen distinta energía
- Todos tienen la misma energía
- Sólo I y II**
- Solo I y IV

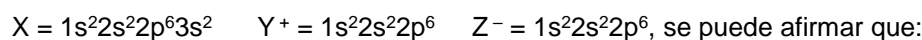
	n	l	m_l	m_s
I	4	3	-2	$+\frac{1}{2}$
II	4	3	+2	$-\frac{1}{2}$
III	4	2	+1	$-\frac{1}{2}$
IV	3	2	-1	$+\frac{1}{2}$

Deberán poseer el mismo conjunto de valores de los números cuánticos **n y l**, el I y el II tienen la misma energía, los dos estados de m_l están degenerados. La respuesta correcta es la **opción c**

3. El orden decreciente correcto de la primera energía de ionización para los elementos flúor, neón y magnesio es:
- $F > Ne > Mg$
 - $Ne > F > Mg$**
 - $Mg > Ne > F$
 - $Ne > Mg > F$

Considerando las estructuras electrónicas de los átomos neutros en estado fundamental y la estructuras de los iones que se generan al arrancar un electrón, el orden correcto se corresponde con la **opción b**. Los valores, en eV, son $F = 17,4$; $Ne = 21,6$ y $Mg = 7,7$

4. Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos e iones:



- Los átomos de Y y de Z, normalmente, no se unirán consigo mismo o con otros átomos al tener una estructura de gas noble
- X forma con Y un compuesto iónico de fórmula XY_2
- Todos los elementos neutros son muy electronegativos
- X forma con Z un compuesto predominantemente iónico de fórmula XZ_2**

En la opción (a) las estructuras de Y y de Z son, respectivamente, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ y $1s^2 2s^2 2p^5$ que no son de un gas noble, luego es falsa.

La opción (b) es falsa ya que X tiende a formar iones positivos, por lo que no se unirá a Y, que también forma iones positivos, **mediante** un enlace iónico

La (c) es falsa ya que tanto X como Y tienen baja electronegatividad (son dos metales)

La (d) es cierta ya que el elemento X podrá formar iones X^{2+} (por pérdida de los dos últimos electrones) y como el Z es mononegativo, podrán formar un compuesto predominantemente iónico con estequiometría $[X^{2+}, 2Z^-]$, es decir XZ_2 . La solución correcta es la **opción d**

5. En el proceso de sublimación del hielo de agua, a presión reducida, se rompen:

- Interacciones de hidrógeno**

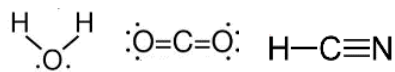
- b. Interacciones de hidrógeno y enlaces covalentes
- c. Enlaces iónicos y enlaces covalentes
- d. Interacciones de hidrógeno y enlaces iónicos

Puesto que es un cambio físico, solo se romperán las interacciones que mantienen unidas a las moléculas de agua, que son interacciones de hidrogeno, luego la respuesta correcta es la **opción a**

6. Para el siguiente grupo de sustancias, Li_2O , H_2O , CO_2 , HCN , NaOH , podremos afirmar que:

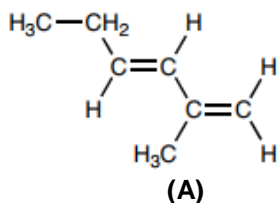
- a. El H_2O y el HCN son moléculas polares
- b. El Li_2O y el NaOH son moléculas angulares
- c. El H_2O y el CO_2 son moléculas polares
- d. Ninguna afirmación es cierta

El Li_2O y el NaOH son sustancias iónicas. Realizando las estructuras de las sustancias restantes, resulta:

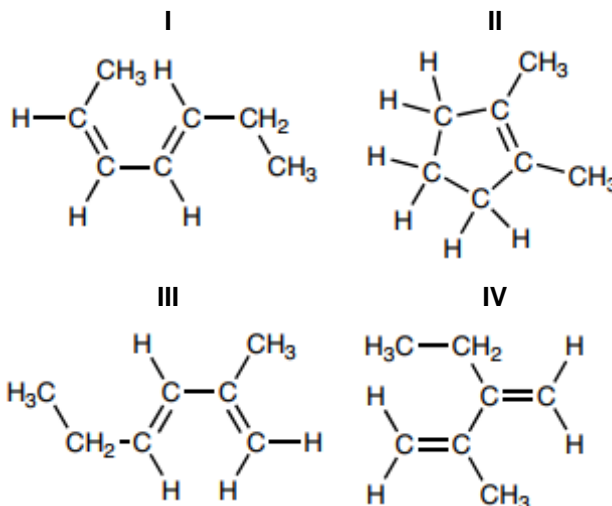


con lo que la única respuesta compatible con estas estructuras será la **opción a**

7. Sea la molécula (A), ¿cuál de las siguientes moléculas **NO** es isómero de la indicada?

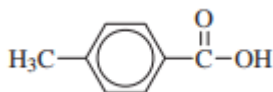
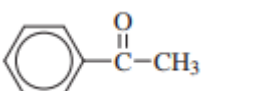
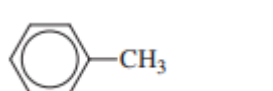
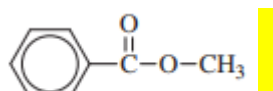


- a. La I
- b. La II
- c. La III
- d. La IV



La molécula número **III** no es ningún isómero, es la misma sustancia. Luego la respuesta correcta es la **opción c**

8. El producto X que se obtiene en la reacción: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{X} + \text{H}_2\text{O}$, es:

- a. 
- b. 
- c. 
- d. 

Al ser una reacción de esterificación (alcohol+ácido), se producirá benzoato de metilo. La respuesta correcta es la **opción d**

9. El compuesto que contiene 7 átomos de carbono es:

- a. 2-metil-pentan-3-ol
- b. 2,3-dimetil-hexan-1-ol

c. Benzaldehído

d. Ácido 2-etil-butanoico

La opción (a) tiene 6 carbonos, la (b) 8 carbonos, la (c) 7 carbonos y la (d) 6 carbonos. La respuesta correcta es la **opción c**

10. Si se disuelven 10,0 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 50,0 g de benceno, la temperatura de congelación de la disolución es:

Datos: temperatura de fusión del benceno $5,5\text{ }^\circ\text{C}$. $K_{cri}(\text{benceno})\ 5,12\text{ }^\circ\text{C kg mol}^{-1}$

a. $-2,5\text{ }^\circ\text{C}$

b. $2,5\text{ }^\circ\text{C}$

c. $5,2\text{ }^\circ\text{C}$

d. $8,00\text{ }^\circ\text{C}$

Puesto que $t_{dis} - t^{\circ} = -k_{cri} \cdot m$, operando $t_{dis} = t^{\circ} - k_{cri} \cdot m$ con lo que sólo queda hallar la molalidad:

$$\frac{10,0\text{ g } C_{10}H_8 \cdot \frac{1\text{ mol } C_{10}H_8}{128,18\text{ g } C_{10}H_8}}{50,0\text{ g} \cdot \frac{1\text{ kg}}{10^3\text{ g}}} = 1,56\text{ m}; \text{ por tanto, la disolución congelará a una temperatura de}$$

$$t_{dis} = 5,5\text{ }^\circ\text{C} - (5,12\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 1,56\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = -2,5\text{ }^\circ\text{C}. \text{ La respuesta correcta es la } \mathbf{opción\ a}$$

11. Una disolución acuosa de ácido perclórico, $HClO_4$, es del 35,0 % en masa y densidad $1,25\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. A partir de ella deseamos preparar 100 mL de una disolución acuosa 2,0 M del ácido. Para ello tomaremos:

a. 10,7 mL de disolución y agua hasta 100 mL de disolución

b. 35,0 mL de disolución y agua hasta 100 mL de disolución

c. 45,9 mL de disolución y agua hasta 100 mL de disolución

d. Tomar 137 mL de disolución y evaporar agua hasta un volumen de 100 mL

$$100\text{ mL dis.} \cdot \frac{1\text{ L dis.}}{10^3\text{ mL dis.}} \cdot \frac{2,0\text{ mol}}{1\text{ L dis.}} \cdot \frac{100,5\text{ g } HClO_4}{1\text{ mol}} \cdot \frac{100\text{ g dis.}}{35,0\text{ g } HClO_4} \cdot \frac{1\text{ mL dis.}}{1,25\text{ g dis.}} = 45,9\text{ mL dis. al } 35,0\%, \text{ y habría que completar con}$$

agua hasta 100 mL de la disolución. Por lo tanto, la solución correcta es la opción c

12. Al analizar muestras de óxidos de nitrógeno, se han obtenidos los resultados de la tabla adjunta. A partir de estos datos podemos afirmar que:

a. Son cuatro óxidos distintos

b. Son tres óxidos distintos

c. Son dos óxidos distintos

d. Es el mismo óxido

Análisis	Nitrógeno (g)	Oxígeno (g)
1	1,00	1,14
2	0,35	0,80
3	0,68	1,17
4	1,12	2,56

Si fuesen el mismo óxido, la proporción entre las cantidades de nitrógeno y oxígeno deberían ser las mismas. Hallándolas resulta lo recogido en la tabla de la que se

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
g N/g O	0,877	0,438	0,581	0,438

deduce que la muestra 2 y la 4 son el mismo óxido; por tanto, habrá tres óxidos distintos y la respuesta correcta es la **opción b**

13. En la reacción entre los gases A y B para producir el gas C, la proporción en moléculas de las tres sustancias es 1:2:2. Si en un recipiente introducimos los gases A y B y provocamos la reacción entre ellos para producir C, podremos considerar que, si medimos todos los gases en las mismas condiciones de presión y temperatura:

a. Con un gramo de A y dos gramos de B, obtendremos tres gramos de C

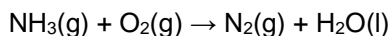
b. Con un gramo de A y dos gramos de B, obtendremos dos gramos de C

c. Con un litro de A y dos litros de B, obtendremos tres litros de C

d. Con un litro de A y dos litros de B, obtendremos dos litros de C

En un proceso químico, la proporción en moléculas coincide con la proporción en moles y esta, en las mismas condiciones de presión y temperatura con la proporción en volúmenes de los gases intervinientes, por lo tanto, la única respuesta compatible es la **opción d**

14. El amoníaco reacciona con dióxígeno según la ecuación no ajustada



Si se realiza la reacción en un recipiente que contiene 64 mL de amoníaco y 56 mL de dióxígeno, medidos ambos en las mismas condiciones de presión y temperatura, la composición de la mezcla gaseosa, en las mismas condiciones, después de la reacción es:

- a. 100 % N₂
- b. 30 % N₂ y 70 % O₂
- c. 60 % N₂ y 40 % NH₃
- d. 80 % N₂ y 20 % O₂**

La reacción es $2 \text{NH}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, dada la proporción entre los reactivos, y según la ley de los volúmenes de combinación, el dióxígeno estará en exceso. En efecto, tendremos:

Relación estequiométrica: $\frac{2 \text{ mol NH}_3}{3/2 \text{ mol O}_2} = \frac{4}{3}$. Relación del problema: $\frac{64 \text{ mL NH}_3}{56 \text{ mL O}_2} = 1,14$ que es menor que la estequiométrica,

luego: $64 \text{ mL NH}_3 \cdot \frac{3/2 \text{ mL O}_2}{2 \text{ mL NH}_3} = 48 \text{ mL O}_2$ que reaccionan.

Nitrógeno formado: $64 \text{ mL NH}_3 \cdot \frac{1 \text{ mL N}_2}{2 \text{ mL NH}_3} = 32 \text{ mL N}_2$. Dióxígeno en exceso: $56 - 48 = 8 \text{ mL}$.

Ahora: $\frac{32 \text{ mL N}_2}{(32+8) \text{ mL}} \cdot 100 = 80 \% \text{ N}_2$; $100 - 80 = 20 \% \text{ O}_2$. La respuesta correcta es la **opción d**

15. Los valores de la tabla recogidos para dos procesos químicos distintos nos indican que la reacción I tiene una velocidad de reacción mayor que la reacción II, ya que:

Reacción	Energía de activación (kJ·mol ⁻¹)	Δ _r H° (kJ·mol ⁻¹)	Δ _r G° (kJ·mol ⁻¹)
I	1,5	- 3,0	- 8,0
II	2,0	- 1,5	- 4,0

- a. Tiene menor energía de activación**
- b. Tiene mayor energía de activación y menor energía de Gibbs
- c. Tiene menor energía de Gibbs y menor entalpía
- d. Tiene menor energía de Gibbs

Al depender la velocidad de la constante de velocidad y esta de la energía de activación, la respuesta correcta será la **opción a**

16. Para la reacción $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{g})$, se midió la velocidad de reacción en función de las concentraciones iniciales a 300 K. Los datos obtenidos son los de la tabla adjunta:

La velocidad del proceso para concentraciones $[\text{A}] = 0,40 \text{ M}$ y $[\text{B}] = 1,20 \text{ M}$, será:

- a. 0,85 M/s
- b. 108 M/s
- c. 271 M/s
- d. 325 M/s**

Exp.	[A] ₀ (M)	[B] ₀ (M)	V _{inicial} (M/s)
(1)	0,10	0,50	1,47
(2)	0,20	0,30	1,27
(3)	0,40	0,60	40,6
(4)	0,20	0,60	10,2
(5)	0,40	0,30	5,08

Tomando las experiencias (3) y (4) se deduce que al duplicar [A], la velocidad se cuadruplica, luego dependerá de [A]², y tomando las experiencias (2) y (4) al duplicar [B], la velocidad se hace ocho veces mayor luego dependerá de [B]³. Es decir, $v = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^3$.

Para hallar la constante de velocidad, despejamos $k = \frac{v}{[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}]^3}$, operando y hallando la media se obtiene $k = 1177 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$,

con lo que sustituyendo los valores en la expresión de la velocidad resulta $v = 325 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$. La respuesta correcta es la **opción d**

17. Para el proceso $2A + 2B \rightarrow X$, la ley de velocidad es $v = k[A] \cdot [B]^2$. El mecanismo consistente con esta información es:

- $B + B \rightarrow C$; $C + A \rightarrow X$ (lenta)
- $A + B \rightarrow C$ (lenta); $C + B \rightarrow X$
- $A + A \rightleftharpoons C$; $B + B \rightleftharpoons D$; $C + D \rightarrow X$ (lenta);
- $A + B \rightleftharpoons C$; $B + C \rightarrow D$ (lenta); $D + A \rightarrow X$**

Puesto que la cinética de un proceso viene controlada por la etapa lenta y/o los equilibrios, tendremos que:

Opción A: $v = k[A] \cdot [C]$

Opción B: $v = k[B] \cdot [A]$

Opción C: $v = k[C] \cdot [D]$. Además $K_1 = \frac{[C]}{[A]^2}$ y $K_2 = \frac{[D]}{[B]^2}$, despejando y sustituyendo $v = k' \cdot [A]^2 \cdot [B]^2$

Opción D: $v = k[B] \cdot [C]$ y como $K = \frac{[C]}{[A][B]}$, despejando y sustituyendo $v = k' \cdot [A] \cdot [B]^2$

Luego la única opción que conduce a la ley de velocidad es la **opción d**

18. El clorato de potasio, $KClO_3(s)$ se descompone por calentamiento formando cloruro de potasio, $KCl(s)$ y dióxígeno, siendo la entalpía estándar de reacción de $-38,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Teniendo en cuenta los datos termodinámicos de estas sustancias de la tabla adjunta,

	$KClO_3(s)$	$KCl(s)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-397,7		
$S^\circ (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	143,1	82,6	205,2

- $\Delta_f H^\circ(KCl) = -436,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta_r S^\circ = -247,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $\Delta_f H^\circ(KCl) = -436,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta_r S^\circ = 247,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$**
- $\Delta_r S^\circ = 247,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ pero $\Delta_f H^\circ(KCl)$ no se puede calcular al no conocer esta magnitud para el dióxígeno
- $\Delta_f H^\circ(KCl) = 436,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta_r S^\circ = 247,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

El proceso que tiene lugar es $KClO_3(s) \rightarrow KCl(s) + 3/2 O_2(g)$. Por aplicación de la ley de Hess: $\Delta_r H^\circ = 3/2 \Delta_f H^\circ(O_2) + \Delta_f H^\circ(KCl) - \Delta_f H^\circ(KClO_3)$; sustituyendo $-38,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 0 + \Delta_f H^\circ(KCl) - (-397,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$, despejando: $\Delta_f H^\circ(KCl) = -436,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para la entropía: $\Delta_r S^\circ = 3/2 S^\circ(O_2) + S^\circ(KCl) - S^\circ(KClO_3)$; $\Delta_r S^\circ = 3/2 \cdot 205,2 + 82,6 - 143,1 = 247,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, luego la respuesta correcta es la **opción b**

19. La temperatura de un cuerpo es:

- La medida del calor que genera el cuerpo
- La manifestación térmica de la transferencia de calor
- Proporcional a la energía cinética media de las partículas del cuerpo**
- La sensación térmica recogida por un termómetro

La respuesta correcta es la **opción c**

20. Para la autoprotólisis del agua $K_w(37^\circ\text{C}) = 2,34 \cdot 10^{-14}$ y $K_w(25^\circ\text{C}) = 10^{-14}$.

En el proceso de disociación $H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$, se cumple que:

- $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$**
- $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$
- $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$
- $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$

Evidentemente, al aumentar el desorden, la entropía aumentará, luego podemos eliminar las opciones b y d. Por otra parte, al aumentar la temperatura (de 25°C a 37°C) la constante aumenta y como todo aumento de temperatura desplazará el equilibrio en sentido endotérmico, este será hacia el segundo miembro, luego la respuesta correcta es la **opción a**

21. En un recipiente vacío, se introducen 5 moles de H_2O , y 4 de CO . Cuando se establece el equilibrio a 1000 K: $H_2O(g) + CO(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$; $\Delta H^\circ = -41,8 \text{ kJ}$, existen 2 moles de CO_2 ; sobre este equilibrio se hacen las siguientes afirmaciones:

- I. K_c vale 0,67 y es igual a K_p
- II. El equilibrio no es afectado por cambios en la presión P
- III. Si $T > 1000 \text{ K}$, $K_c < 0,67$

Serán ciertas:

- a. La I y la II
- b. La II
- c. Todas**
- d. Ninguna

Las cantidades implicadas serán las de la tabla adjunta. La

constante valdrá: $K_c = \frac{[H_2][CO_2]}{[H_2O][CO]}$, sustituyendo los valores

hallados:

$K_c = \frac{2/V \cdot 2/V}{2/V \cdot 3/V} = 0,67$. Además, como no hay variación en el

	$H_2O(g)$	$CO(g)$	$H_2(g)$	$CO_2(g)$
$n_{\text{iniciales}} \text{ (mol)}$	5	4	—	—
$n_{\text{reaccionan}} \text{ (mol)}$	x	x	x	x = 2
$n_{\text{equilibrio}} \text{ (mol)}$	5 - x = 3	4 - x = 2	x = 2	x = 2
$C_{\text{equilibrio}} \text{ (mol/L)}$	3 / V	2 / V	2 / V	2 / V

número de moles de las especies gaseosas, $K_p = K_c$ y no se verá afectado el equilibrio ni por variaciones de presión.

Por otra parte, todo aumento de temperatura, al ser la reacción exotérmica desplazará el equilibrio hacia los reactivos, por lo que efectivamente, la constante disminuirá su valor.

Por lo tanto, la respuesta correcta es la **opción c**

22. Para la disociación de un mol de NO_2 en óxido de nitrógeno(II) y dióxígeno a 500 K, $K_c = 1,31 \cdot 10^{-4}$. A la misma temperatura se cumple que el valor de K_p es:

- a. 0,042
- b. 0,0170
- c. $5,37 \cdot 10^{-3}$
- d. $8,39 \cdot 10^{-4}$**

Como $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$ y para esta reacción $NO_2 \rightleftharpoons NO + \frac{1}{2} O_2$, $\Delta n = \frac{1}{2} + 1 - 1 = \frac{1}{2}$, sustituyendo $K_p = 1,31 \cdot 10^{-4} \cdot (0,082 \cdot 500)^{\frac{1}{2}} = 8,39 \cdot 10^{-4}$. La respuesta correcta es la **opción d**

23. A 25 °C el valor de la constante del producto de solubilidad en agua del $AgOH$ es $2 \cdot 10^{-8}$. Para esa temperatura, la solubilidad del hidróxido de plata en una disolución de $pH = 13$ es:

- a. $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- b. $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- c. $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$**
- d. $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

El equilibrio de disolución es: $AgOH(s) \rightleftharpoons AgOH(ac) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + OH^-(ac)$. Si el $pH = 13$, $pOH = 1$, con lo que $[OH^-] = 10^{-1} \text{ M}$. Como, por otra parte, $K_{ps}(AgOH) = [Ag^+][OH^-]$, sustituyendo y operando, se halla que: $[Ag^+] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. La respuesta correcta es la **opción c**

24. Disponemos de una disolución acuosa saturada de PbI_2 a la temperatura de 25 °C. Al cabo de unos días observamos que el volumen de la disolución, a la misma temperatura, ha disminuido a la mitad, podremos deducir que:

- a. La concentración de los iones en disolución no ha variado**
- b. La concentración de los iones en disolución ha aumentado al doble
- c. La concentración de los iones en disolución ha disminuido a la mitad



ASTURIAS - 2018

XXXII OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2018

d. La solubilidad se ha hecho la mitad

*Puesto que la constante de solubilidad no ha variado (al permanecer constante la temperatura), la concentración tampoco lo hará. La respuesta correcta es la **opción a***

25. Dejamos caer unas gotas de una disolución de ácido clorhídrico 1,00 M sobre 10 mL de una disolución 0,50 M de amoníaco ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) y 0,50 M de cloruro de amonio, el pH de la disolución resultante:

a. Aumentará ligeramente

b. Disminuirá ligeramente

c. No se modificará

d. Se neutraliza la mitad de los OH^- de la disolución básica

*Al añadir un ácido sobre una disolución reguladora, el pH variará muy poco descendiendo ligeramente, la solución correcta es la **opción b***

26. Para el catión NH_4^+ en disolución acuosa, $K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$, señale la afirmación **FALSA**:

a. El catión NH_4^+ es un ácido débil

b. Las sales formadas por el anión NH_4^+ modifican el pH al disolverse en agua destilada

c. El catión NH_4^+ reacciona con el agua según: $\text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$

d. La sal NH_4Br dará una disolución acuosa de $\text{pH} > 7$

Opción a: Dado el valor de la constante de equilibrio, efectivamente es un ácido muy débil

Opción b: Es correcto, se comporta como un ácido por lo que la disolución resultante tendrá un pH ligeramente ácido.

Opción c: Es la reacción correspondiente a lo descrito en la opción anterior.

Opción d: Es falsa, ya que el ion NH_4^+ es un ácido débil, luego $\text{pH} < 7$.

*La respuesta correcta es la **opción d***

27. El pH sanguíneo oscila entre 7,35 y 7,45. La máxima concentración de H_3O^+ en sangre es:

Dato: $K_w(37^\circ\text{C}) = 2,34 \cdot 10^{-14}$

a. $3,55 \cdot 10^{-8}$

b. $4,47 \cdot 10^{-8}$

c. 10^{-7}

d. $1,53 \cdot 10^{-7}$

*Se corresponderá con el pH menor, luego $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,35} \text{ M} = 4,47 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, luego la solución correcta es la **opción b***

28. El símbolo $K_a(\text{HS}^-)$ es la constante de equilibrio para la reacción:

a. $\text{HS}^-(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b. $\text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$

c. $\text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{S}^{2-}(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})$

d. $\text{HS}^-(\text{ac}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$

*Puesto que K_a es la constante del equilibrio cuando una especie interacciona con el agua según un proceso ácido-base, en la que se se transfiere un $\text{H}(\text{ac})^+$, la única respuesta correcta es la **opción c***

29. Se valoran 50 mL de una disolución acuosa 0,05 M de H_2SO_4 con otra disolución acuosa de NaOH 0,05 M. Admitiendo que los volúmenes son aditivos, en el punto de equivalencia la concentración de Na_2SO_4 en la disolución es:

a. **0,017 M**

b. 0,033 M

c. 0,25 M

d. No se puede saber al no conocer el volumen de NaOH usado en la neutralización

La reacción será: $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{NaOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, luego el volumen de la disolución de NaOH será:

$$50 \cdot 10^{-3} \text{ L dis } H_2SO_4 \cdot \frac{0,05 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ L dis NaOH}}{0,05 \text{ mol NaOH}} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ L dis. NaOH}$$

suponiendo los volúmenes aditivos, la concentración pedida será:

$$\frac{50 \cdot 10^{-3} \text{ L dis } H_2SO_4 \cdot \frac{0,05 \text{ mol } H_2SO_4}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L} + 100 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,017 \text{ M}$$

La respuesta correcta será la **opción a**

30. La figura representa un trozo de una probeta, con indicación de mL, llena parcialmente con una disolución. La medida correcta del volumen de disolución será:

- a. $18,0 \pm 0,1 \text{ mL}$
- b. $18,0 \pm 0,2 \text{ mL}$**
- c. $18,2 \pm 0,2 \text{ mL}$
- d. $18,4 \pm 0,2 \text{ mL}$



Puesto que la lectura en una probeta debe realizarse en la parte tangente al menisco, la indicación más correcta será 18,0 mL con una imprecisión de 0,2 mL. La respuesta correcta es la **opción b**

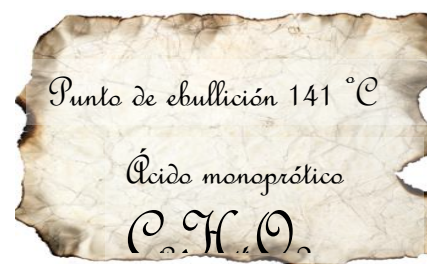
XXXII OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2018

COMENTARIOS

1. Si el estudiante resuelve algún apartado por un procedimiento diferente al planteado en esta solución, pero conceptualmente correcto, se le valorará con la máxima calificación asignada.
2. Los errores sólo se penalizarán en el apartado en el que se cometan.
3. Si para continuar resolviendo el problema necesitase usar un dato incorrecto o no calculado, y el procedimiento de resolución fuese correcto, el apartado correspondiente se contabilizará con la máxima calificación asignada.

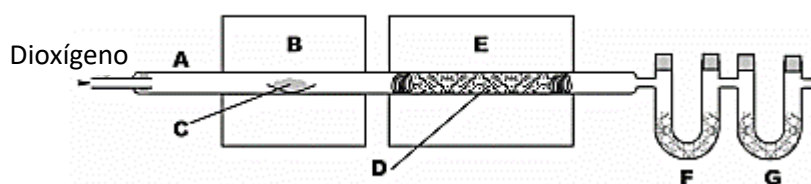
PROBLEMA 1.

En el laboratorio hemos encontrado un frasco, cuya etiqueta, muy deteriorada y reproducida en la figura adjunta, nos indica que es un ácido monoprótico de punto de ebullición 141 °C y que, previsiblemente, es un compuesto que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno.



Para analizar el contenido del frasco utilizaremos el método de Justus von Liebig (1803–1873) de análisis de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos, desarrollado inicialmente por Joseph Louis Gay Lussac (1778–1850) a partir de una idea inicial Antoine de Lavoisier (1743–1794).

El método consiste en vaporizar la muestra de compuesto **C** contenida en una navecilla ubicada en un tubo de cuarzo (**A**), por el que circula una corriente de dióxígeno seco, situado en un horno caliente (**B**). Los gases procedentes de la combustión del compuesto **C** pasan a otro horno (**E**) en el que hay óxido de cobre(II) (**D**) a elevada temperatura (aproximadamente 800 °C) con lo que se produce la combustión completa de la sustancia.



El vapor de agua producido se recoge en un tubo (**F**), pesado con precisión, que contiene perclorato de magnesio o cloruro de calcio que absorben toda el agua producida en la combustión.

El dióxido de carbono producido en la combustión se recoge por absorción en otro tubo (**G**), pesado con precisión, que contiene una malla de fibra de vidrio empapada en una disolución de hidróxido de sodio.

Los datos obtenidos en el análisis son: masa de la navecilla: 3,284 g; masa de la navecilla con la muestra: 4,352 g; masa del tubo **F**: 32,675 g; masa del tubo **F** después de la absorción de agua: 33,209 g; masa del tubo **G**: 35,628 g; masa del tubo **G** después de la absorción de dióxido de carbono: 37,584 g.

A. **(7 puntos)** Determine la fórmula empírica de la sustancia.

De los datos facilitados, tendremos: Masa de la muestra: $4,352\text{ g} - 3,284\text{ g} = 1,068\text{ g}$; masa del CO_2 : $37,584\text{ g} - 35,628\text{ g} = 1,956\text{ g}$; masa del H_2O : $33,209\text{ g} - 32,675\text{ g} = 0,534\text{ g}$.				1,0 puntos
Cálculo de masa de carbono: $1,956\text{ g CO}_2 \cdot \frac{1\text{ mol CO}_2}{44,01\text{ g CO}_2} \cdot \frac{1\text{ mol C}}{1\text{ mol CO}_2} \cdot \frac{12,01\text{ g C}}{1\text{ mol C}} = 0,534\text{ g C}$				0,5 puntos
Cálculo de la masa de hidrógeno: $0,534\text{ g H}_2\text{O} \cdot \frac{1\text{ mol H}_2\text{O}}{18,02\text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{2\text{ mol H}}{1\text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1,01\text{ g H}}{1\text{ mol H}} = 0,0599\text{ g H}$				0,5 puntos
Cálculo de la masa de oxígeno: $1,068\text{ g} - 0,534\text{ g} - 0,0599\text{ g} = 0,474\text{ g O}$				1,0 puntos
Cálculo de la fórmula empírica				3,0 puntos (1,0 puntos por cada fila correcta de la tabla)
Elemento	g X	mol X	Mol X/mol O	
C	0,534	$0,534\text{ g C} \cdot \frac{1\text{ mol C}}{12,01\text{ g C}} = 0,0445\text{ mol C}$	$\frac{0,0445}{0,0296} = 1,50$	
H	0,0599	$0,0599\text{ g H} \cdot \frac{1\text{ mol H}}{1,01\text{ g H}} = 0,0593\text{ mol H}$	$\frac{0,0593}{0,0296} = 2,00$	
O	0,474	$0,474\text{ g O} \cdot \frac{1\text{ mol O}}{16,00\text{ g O}} = 0,0296\text{ mol O}$	1	2
Luego la fórmula empírica será $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$				1,0 puntos

En otro experimento, introducimos 0,299 g del compuesto **C** en un matraz de volumen 100 mL, cerramos herméticamente el matraz y lo calentamos a 200 °C, temperatura a la que sólo existe la fase vapor, alcanzándose entonces una presión de 1,61 atm.

B. **(4 puntos)** Con estos datos, determine la fórmula molecular de la sustancia.

Para hallar la fórmula molecular usaremos la ley de los gases para calcular previamente la masa molar y poder compararla con la masa de la fórmula empírica, de $pV = \frac{a}{M} \cdot R \cdot T$	2,0 puntos
obtenemos $M = \frac{a \cdot R \cdot T}{pV} = \frac{0,299\text{ g} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273,15 + 200)}{1,61\text{ atm} \cdot 100\text{ mL} \cdot \frac{1\text{ L}}{10^3\text{ mL}}} = 72,1\text{ g/mol}$	1,0 puntos
Puesto que la masa de la fórmula empírica es: $M_{\text{emp}} = 3 \cdot 12,01 + 4 \cdot 1,01 + 2 \cdot 16,00 = 72,07\text{ g/mol}$, idéntica a la de la fórmula molecular, luego la fórmula empírica y la molecular coinciden: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$	1,0 puntos

Las formulas empírica y molecular determinadas y el punto de ebullición, parecen indicar que el compuesto **C** puede ser el ácido acrílico, que es un ácido monoprótico con una constante de acidez $K_a = 4,5 \cdot 10^{-5}$. Para comprobar si realmente es este ácido, disolvemos 1,500 g en agua hasta un volumen de 100 mL, resultando una disolución ácida de $\text{pH} = 2,5$.



ASTURIAS - 2018

C. (9 puntos) Justifique si la identificación del compuesto **C** como ácido acrílico es correcta.

Llamando al ácido HA, el equilibrio ácido-base en agua será: $HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(ac) + H_3O^+(ac)$	2,0 puntos																
cuya concentración inicial es: $\frac{1,500 \text{ g}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{72,07 \text{ g}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 0,208 \text{ M}$	1,0 puntos																
las concentraciones (M) en el equilibrio serán las recogidas en la tabla	1,0 puntos																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>[HA(ac)]</th> <th>[A⁻(ac)]</th> <th>[H₃O⁺(ac)]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Inicial</td> <td>c</td> <td>—</td> <td>—</td> </tr> <tr> <td>Reaccionan</td> <td>x</td> <td>+x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Equilibrio</td> <td>c - x</td> <td>x</td> <td>x</td> </tr> </tbody> </table>		[HA(ac)]	[A ⁻ (ac)]	[H ₃ O ⁺ (ac)]	Inicial	c	—	—	Reaccionan	x	+x	+x	Equilibrio	c - x	x	x
	[HA(ac)]	[A ⁻ (ac)]	[H ₃ O ⁺ (ac)]														
Inicial	c	—	—														
Reaccionan	x	+x	+x														
Equilibrio	c - x	x	x														
A partir de la constante de equilibrio: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$,	1,0 puntos																
$4,5 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0,208 - x}$; dado el valor de la constante, haremos la aproximación $0,208 - x \approx 0,208$	1,0 puntos																
con lo que $x = [H_3O^+(ac)] = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, es decir unas 100 veces menor que la concentración inicial con lo que la aproximación realizada es correcta. Si no se opta por la aproximación indicada, el resultado es $x = [H_3O^+(ac)] = 3,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, y se valoraría con los 2 puntos	1,0 puntos																
El pH será: $pH = -\log(3,06 \cdot 10^{-3}) = 2,51$.	1,0 puntos																
Como el calculado es igual que el medido experimentalmente, podremos concluir que el ácido buscado es el ácido acrílico	1,0 puntos																

PROBLEMA 2.

Cuando en una disolución existen iones con propiedades químicas similares es problemático determinar la concentración de estos iones en la disolución. Uno de los procedimientos clásicos utilizados en química para resolver este problema es la precipitación fraccionada, que consiste en precipitar cuantitativamente y de forma selectiva una de las especies químicas presentes sin que interfieran las demás. Desde un punto de vista químico, se considera que la precipitación es cuantitativa y selectiva cuando la concentración residual en la disolución de la especie que ha precipitado se ha reducido a la milésima parte, o menos, de la concentración inicial.

Considere una disolución acuosa de NaI, NaBr y NaCl 0,02 M en cada una de las especies.

A. **(6 puntos)** Indique, razonando la respuesta, en qué orden se producirá la precipitación de los correspondientes halogenuros de plata al añadir lentamente nitrato de plata sólido a la disolución.

Datos: $K_{ps}(\text{AgCl}) = 5,0 \cdot 10^{-10}$; $K_{ps}(\text{AgBr}) = 1,3 \cdot 10^{-13}$; $K_{ps}(\text{AgI}) = 7,9 \cdot 10^{-17}$

<i>Precipitará en primer lugar la sal que necesite menor concentración de Ag^+ para alcanzar el correspondiente valor de la constante del producto de solubilidad</i>	2,0 puntos
<i>Puesto que la estequiometría de las tres sales y las concentraciones de los halogenuros (Cl^-, Br^- y I^-) son las mismas, precipitará antes el que tenga el valor más bajo de la constante del producto de solubilidad</i>	2,0 puntos
<i>por lo tanto, el orden de precipitación será: 1º AgI; 2º AgBr; 3º AgCl</i>	2,0 puntos

B. **(6 puntos)** Calcule la concentración del catión Ag^+ en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros

<i>Para separarlos cuantitativamente, debemos determinar la concentración de Ag^+ que existe en el momento de iniciarse la precipitación de cada uno de los halogenuros.</i> $\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{s}) \quad K_{\text{AgI}} = \frac{1}{K_{\text{sAgI}}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{I}^-]} \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sAgI}}}{[\text{I}^-]} = 3,95 \cdot 10^{-15} \text{ M para que comience a precipitar el AgI(s).}$	2,0 puntos
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{s}) \quad K_{\text{AgBr}} = \frac{1}{K_{\text{sAgBr}}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]} \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sAgBr}}}{[\text{Br}^-]} = 6,5 \cdot 10^{-12} \text{ M para que comience a precipitar el AgBr(s)}$	2,0 puntos
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s}) \quad K_{\text{AgCl}} = \frac{1}{K_{\text{sAgCl}}} = \frac{1}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]} \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sAgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M para que comience a precipitar el AgCl(s)}$	2,0 puntos
Alternativamente , en el caso de que se escriban los equilibrios de disolución de la sal sólida en vez de la precipitación, se considerará correcto. $\text{AgI}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{I}^-(\text{ac}); K_{\text{psAgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sAgI}}}{[\text{I}^-]} = 3,95 \cdot 10^{-15} \text{ M para que comience a precipitar el AgI(s).}$ $\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{ac}) + \text{Br}^-(\text{ac}); K_{\text{psAgBr}} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sAgBr}}}{[\text{Br}^-]} = 6,5 \cdot 10^{-12} \text{ M para que comience a precipitar el AgBr(s)}$	La misma puntuación, 2,0 puntos cada apartado

$\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{AgCl}(ac) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac); K_{ps, \text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \text{ y } [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s, \text{AgCl}}}{[\text{Cl}^-]} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M para que comience a precipitar el AgCl}(s)$	
--	--

- C. **(4 puntos)** Calcule la concentración de I^- cuando comienza a precipitar el AgBr y la de este cuando comienza a precipitar el AgCl .

<p><i>Determinación de la concentración de I^- cuando comienza a precipitar el AgBr.</i></p> <p>Puesto que la concentración de Ag^+ en la disolución en ese momento es $6,5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$ y debe cumplirse el equilibrio de solubilidad, representado por la constante: $K_{ps}(\text{AgI}) = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$</p>	1,0 puntos
<p>se deduce que: $[\text{I}^-] = \frac{K_{s, \text{AgI}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{AgBr} \downarrow}} = \frac{7,9 \cdot 10^{-17}}{6,5 \cdot 10^{-12}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M},$</p>	1,0 puntos
<p><i>Determinación de la concentración de Br^- cuando comienza a precipitar el AgCl:</i></p> <p>Puesto que la concentración de Ag^+ en la disolución en ese momento es $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ y debe cumplirse el equilibrio de solubilidad, representado por la constante del producto de solubilidad: $K_{ps}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$</p>	1,0 puntos
<p>se deduce que: $[\text{Br}^-] = \frac{K_{s, \text{AgBr}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{AgCl} \downarrow}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-13}}{2,5 \cdot 10^{-8}} = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$</p>	1,0 puntos

- D. **(4 puntos)** ¿Será posible separar cuantitativamente y de forma selectiva mediante precipitación fraccionada los correspondientes halogenuros de plata que se forman por adición de AgNO_3 a la disolución acuosa?

<p>Como la concentración residual del I^- al comenzar a precipitar el AgBr es de $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ que, comparado con la concentración inicial será: $\frac{1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}}{0,02 \text{ M}} = 6,0 \cdot 10^{-4}$, menor que la milésima que nos indica separación cuantitativa. Por tanto, el AgI se puede separar cuantitativamente del AgBr.</p>	2,0 puntos
<p>Como la concentración de Br^- al comenzar a precipitar el AgCl es $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ que, comparado con la concentración inicial será: $\frac{5,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{0,02 \text{ M}} = 2,6 \cdot 10^{-4}$, menor que la milésima que nos indica separación cuantitativa. Por lo tanto, el AgBr es posible separarlo cuantitativamente del AgCl.</p>	2,0 puntos

PROBLEMA 3.

Se quiere estudiar la cinética de la reacción de dimerización del óxido de nitrógeno(IV) en tetraóxido de dinitrógeno $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$. Para ello se ha determinado la velocidad de reacción para diversas concentraciones iniciales de óxido de nitrógeno(IV); los resultados están recogidos en la tabla adjunta:

Tabla 1		
Experiencia	Cinicial (M)	v [(mol/L)/s]
1	0,03	$8,82 \cdot 10^3$
2	0,045	$1,98 \cdot 10^4$
3	0,0675	$4,46 \cdot 10^4$

A. **(7 puntos)** Determine el orden de reacción del proceso, así como la constante de velocidad.

<p>Para el proceso $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$; $v = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k \cdot [\text{NO}_2]^\alpha$</p>	2,0 puntos																				
<p>Pueden usar cualesquiera de las experiencias: Para las experiencias (1) y (2); $v_1 = k(0,03)^\alpha$; $v_2 = k(0,045)^\alpha$, dividiendo término a término: $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1,98 \cdot 10^4}{8,82 \cdot 10^3} = \left(\frac{0,045}{0,03}\right)^\alpha$ y $2,25 = 1,5^\alpha$; $\log 2,25 = \alpha \cdot \log 1,5$; $\alpha = 2$</p>	2,0 puntos																				
<p>Para las experiencias (1) y (3); $v_1 = k(0,03)^\alpha$; $v_3 = k(0,0675)^\alpha$, dividiendo término a término: $\frac{v_3}{v_1} = \frac{4,46 \cdot 10^4}{8,82 \cdot 10^3} = \left(\frac{0,0675}{0,03}\right)^\alpha$ y $5,06 = 2,25^\alpha$; $\log 5,06 = \alpha \cdot \log 2,25$; $\alpha = 2$</p>																					
<p>Para las experiencias (2) y (3); $v_2 = k(0,045)^\alpha$; $v_3 = k(0,0675)^\alpha$, dividiendo término a término: $\frac{v_3}{v_2} = \frac{4,46 \cdot 10^4}{1,98 \cdot 10^4} = \left(\frac{0,045}{0,03}\right)^\alpha$ y $2,25 = 1,50^\alpha$; $\log 2,25 = \alpha \cdot \log 1,5$; $\alpha = 2$</p>																					
<p>Para determinar la constante de velocidad haremos $k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^\alpha}$, tabulada en la tercera columna de la tabla 1.</p>	2,0 puntos																				
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="4">Tabla 2</th> </tr> <tr> <th>Experiencia</th> <th>Cinicial (M)</th> <th>v [(mol/L)/s]</th> <th>$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^\alpha}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>0,03</td> <td>$8,82 \cdot 10^3$</td> <td>$9,80 \cdot 10^6$</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0,045</td> <td>$1,98 \cdot 10^4$</td> <td>$9,78 \cdot 10^6$</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0,0675</td> <td>$4,46 \cdot 10^4$</td> <td>$9,79 \cdot 10^6$</td> </tr> </tbody> </table>	Tabla 2				Experiencia	Cinicial (M)	v [(mol/L)/s]	$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^\alpha}$	1	0,03	$8,82 \cdot 10^3$	$9,80 \cdot 10^6$	2	0,045	$1,98 \cdot 10^4$	$9,78 \cdot 10^6$	3	0,0675	$4,46 \cdot 10^4$	$9,79 \cdot 10^6$	
Tabla 2																					
Experiencia	Cinicial (M)	v [(mol/L)/s]	$k = \frac{v}{[\text{NO}_2]^\alpha}$																		
1	0,03	$8,82 \cdot 10^3$	$9,80 \cdot 10^6$																		
2	0,045	$1,98 \cdot 10^4$	$9,78 \cdot 10^6$																		
3	0,0675	$4,46 \cdot 10^4$	$9,79 \cdot 10^6$																		
<p>Como valor más probable tomaremos el valor medio $k = 9,79 \cdot 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$</p>	1,0 punto																				

Los valores termodinámicos para las especies implicadas son los recogidos en la tabla 2.

B. **(6 puntos)** Calcule la $\Delta_r G^\circ(298,15 \text{ K})$ y discuta la espontaneidad del proceso en función de la temperatura (suponga que $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S^\circ$ no varían con la temperatura)

Tabla 2		
	$\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K})$ (kJ·mol ⁻¹)	$S^\circ(298,15 \text{ K})$ (J·K ⁻¹ mol ⁻¹)
NO ₂	33,97	240,17
N ₂ O ₄	11,11	304,45

<p>Como $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$, para el proceso $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, a 298,15 K, tendremos que: $\Delta_r H^\circ = \sum \nu \Delta_r H^\circ(\text{productos}) - \sum \nu \Delta_r H^\circ(\text{reactivos}) = 11,11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2 \cdot 33,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -56,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	1,0 punto
<p>y $\Delta_r S^\circ = \sum \nu S^\circ(\text{productos}) - \sum \nu S^\circ(\text{reactivos}) = 304,45 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \cdot 240,17 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -175,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$</p>	1,0 punto
<p>con lo que $\Delta_r G^\circ = -56,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot (-175,89 \cdot 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -4,39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	1,0 punto

Para estudiar la dependencia con la temperatura consideraremos que en el equilibrio $\Delta_r G = 0$, con lo que se cumplirá que: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = 0$ ($\Delta_r H = \Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r S = \Delta_r S^\circ$ no cambian con la temperatura)	1,0 punto
$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{56,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{175,89\cdot 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 323 \text{ K}$	1,0 punto
Por lo tanto, para $T > 323 \text{ K}$, $\Delta_r G > 0$ y el proceso no es espontáneo, y para $T < 323 \text{ K}$, $\Delta_r G < 0$ y el proceso será espontáneo	1,0 punto

Entre la energía libre y la constante de equilibrio existe la relación $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln K_p$. Teniendo en cuenta esta relación,

- C. **(7 puntos)** Calcule la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio cuando a 298,15 K y 1,00 atm de presión, introducimos en un matraz de 1,00 L, en el que previamente se ha hecho el vacío, 1,00 mol de cada una de las dos sustancias que intervienen en la reacción. **(Si no pudo hallar $\Delta_r G^\circ$ en el apartado anterior, suponga que vale $\Delta_r G^\circ = -4,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)**

La reacción en equilibrio es: $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$; En primer lugar, calcularemos $K_p = e^{\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-4,39\cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot 298,15 \text{ K}}}$, operando $K_p = 5,88$	1,0 punto												
Por otra parte, como $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$; $K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{5,88}{(0,082\cdot 298,15)^{1-2}} = 143,8$	1,0 punto												
El valor del cociente de reacción será $Q = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{actual}}}{[\text{NO}_2]_{\text{actual}}^2} = \frac{1}{1^2} = 1$	1,0 punto												
Como $Q < K_c$, la reacción se desplazará hacia la derecha	1,0 punto												
por lo tanto, las cantidades en el equilibrio serán (véase tabla adjunta) (puesto que el volumen es un litro, el número de moles coincide con la concentración molar).	1,0 punto												
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>$\text{NO}_2(\text{g}) \text{ (M)}$</th> <th>$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \text{ (M)}$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cinicial</td> <td>1</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Creaciona</td> <td>2x</td> <td>+x</td> </tr> <tr> <td>Cequilibrio</td> <td>1 - 2x</td> <td>1 + x</td> </tr> </tbody> </table>		$\text{NO}_2(\text{g}) \text{ (M)}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \text{ (M)}$	Cinicial	1	1	Creaciona	2x	+x	Cequilibrio	1 - 2x	1 + x	1,0 punto
	$\text{NO}_2(\text{g}) \text{ (M)}$	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \text{ (M)}$											
Cinicial	1	1											
Creaciona	2x	+x											
Cequilibrio	1 - 2x	1 + x											
Por lo tanto: $K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2} = \frac{1+x}{(1-2x)^2} = 143,8$. Operando, se obtienen dos soluciones: $x_1 = 0,45 \text{ M}$ y $x_2 = 0,55 \text{ M}$. la única solución correcta es 0,45 M	1,0 punto												
por lo que la composición pedida es:	1,0 punto												
Si el estudiante hubiese optado por el valor dado de $\Delta_r G^\circ = -4,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, los resultados intermedios son $K_p = 5,90$; $K_c = 144,2$ y $x_1 = 0,45 \text{ M}$ con la que la composición pedida es la misma 1,45 M de N_2O_4 y 0,10 M en NO_2													