









XXXVII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS - 2023

- 1. Cada minuto inhalamos 2,5 g de O₂, el número de moléculas es:
 - a. $1,9 \times 10^{22}$
 - b. 3.8×10^{22}
 - c. 4.7×10^{22}
 - d. $9,4 \times 10^{22}$

$$2,5 \ g \ O_2 \times \frac{1 \ mol \ O_2}{32,00 \ g \ O_2} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \ mol \'eculas \ O_2}{1 \ mol \ O_2} = 4,7 \times 10^{22} \ mol \'eculas \ O_2$$
 La respuesta correcta es la **opción c**

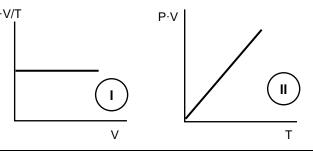
- 2. Disolvemos 1,5 g de un mineral que contiene plata, y toda la plata se precipita como sulfuro de plata(I) obteniendo 0,124 g. El porcentaje de plata en el mineral es:
 - a. 6,41 %
 - b. 7,20 %
 - c. 8,27 %
 - d. 10,8 %

$$\frac{0,124\ g\ Ag_2S\times\frac{1\ mol\ Ag_2S}{247,8\ g\ Ag_2S}\times\frac{2\ mol\ Ag}{1\ mol\ Ag_2S}\times\frac{107,87\ g\ Ag}{1\ mol\ Ag}}{1,5\ g\ mineral}\times100=7,20\ \%$$
 La respuesta correcta es la **opción b**

 En una muestra de un gas se realizan diferentes medidas de presión, volumen y temperatura con las que se realizan las gráficas adjuntas. Es correcta la gráfica:



- b. La**II**
- c. Las dos
- d. Ninguna



Como la ley de los gases ideales es $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, la gráfica $p \cdot V/T$ es una constante (igual a $n \cdot R$) luego la gráfica es una línea paralela al eje del volumen.

Por otra parte, $p \cdot V$ frente a T representa la proporcionalidad directa, luego la gráfica será una línea ascendente que pasa por el origen.

Las dos gráficas son correctas, luego la respuesta correcta es la **opción c**

- 4. Una ecuación química:
 - I. Representa la mínima cantidad de sustancia que interviene en una reacción química
 - **II.** En las reacciones entre gases debe estar igualada para que el volumen de los gases se mantenga constante en las mismas condiciones experimentales (*p*, *V*, *T*)
 - **III.** En general, el número de átomos y moles de cada especie debe ser igual en ambos miembros de la ecuación, independientemente de las condiciones de presión, volumen y temperatura

Son ciertas las afirmaciones:

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









- Una ecuación química representa las especies que intervienen y sus proporciones relativas en átomos o moléculas, nunca la mínima cantidad. Es falsa
- II. Lo que se mantiene constante en una reacción es la masa, no el volumen. Es falsa
- Debe ser igual el número de átomos, pero no el de moles que depende de las agrupaciones de átomos III. (moléculas o compuestos). Es falsa

No son ciertas ninguna, luego la respuesta opción correcta es la **opción d**

- 5. Un mineral contiene el 69,6 % de manganeso y el resto es oxígeno, la fórmula empírica del mineral es:
 - a. MnO
 - b. Mn₂O₃
 - c. Mn₃O₄
 - d. MnO₂

$$100 \ g \ compuesto \begin{cases} 69,6 \ g \ Mn \times \frac{1 \ mol \ Mn}{54,94 \ g \ Mn} = 1,27 \ mol \ Mn \\ 30,4 \ g \ O \times \frac{1 \ mol \ O}{16,00 \ g \ O} = 1,90 \ mol \ O \end{cases}$$

Dividiendo entre el menor se halla:

$$\frac{1,90 \ mol \ O}{1,27 \ mol \ Mn} = 1,50 \ \frac{mol \ O}{mol \ Mn} = \frac{3 \ mol \ O}{2 \ mol \ Mn}$$

Luego la fórmula es Mn2O3.La respuesta correcta es la opción b

6. La cantidad máxima de Ba₃(PO₄)₂ que se puede obtener por reacción entre 0,240 g de Ba(NO₃)₂ y 0,131 g de Na₃(PO₄) es:

Masas (u) / Ba(NO₃)₂ = 261,35; Na₃(PO₄) = 163,94; Ba₃(PO₄)₂ = 601,93

- a. 0,184 g
- b. 0,480 g
- c. 1,44 g
- d. 7,22 g

La reacción es 3 Ba(NO₃)₂(ac) + 2 Na₃(PO₄)(ac) \rightarrow Ba₃(PO₄)₂(s) + 6 NaNO₃(ac) y el número de moles de cada sustancia reaccionante es:

$$\frac{0,240~g~Ba(NO_3)_2}{261,35~g/mol} = 9,18\times10^{-4}~mol~Ba(NO_3)_2~;~\frac{0,131~g~Na_3PO_4}{163,94~g/mol} = 7,99\times10^{-4}~mol~Na_3PO_4$$

Con lo que están en una proporción de:
$$\left[\frac{9,18 \times 10^{-4} \text{ mol } Ba(NO_3)_2}{7,99 \times 10^{-4} \text{ mol } Na_3PO_4} \right]_{problema} = 1,15 \; ; \; \left[\frac{3 \text{ mol } Ba(NO_3)_2}{2 \text{ mol } Na_3PO_4} \right]_{estequiometrica} = 1,5$$
For desir el receptivo limitante en el nitrata de haria y el que está en execuse el forfata de se dia

Es decir, el reactivo limitante es el nitrato de bario y el que está en exceso el fosfato de sodio

$$9,18 \times 10^{-4} \ mol \ Ba(NO_3)_2 \times \frac{1 \ mol \ Ba_3(PO_4)_2}{3 \ mol \ Ba(NO_3)_2} \times \frac{601,93 \ g \ Ba_3(PO_4)_2}{1 \ mol \ Ba_3(PO_4)_2} = 0,184 \ g \ Ba_3(PO_4)_2$$

La respuesta correcta es la opción a

- 7. Para los elementos Li, Be y B el orden correcto de energías de ionización crecientes es:
 - a. Li, B, Be
 - b. B, Be, Li
 - c. Be, Li, B
 - d. Li, Be, B

Dadas las estructuras electrónicas de los elementos Li: 1s² 2s¹; Be: 1s² 2s² y B 1s² 2s²2p¹, y teniendo en cuenta la estabilidad de las estructuras electrónicas (mayor para capas o subcapas completas), el orden será Li, B, Be. La respuesta correcta es la opción a

- 8. El elemento que presenta el mayor número de electrones desapareados en sus átomos en fase gas y estado fundamental es:
 - a. As









- b. Br
- c. Ge
- d. Se

Las estructuras electrónicas más externas para estos elementos son: As: [Ar] $3d^{10}$ $4s^24p^3$; Br: [Ar] $3d^{10}$ $4s^24p^5$; Ge: [Ar] $3d^{10}$ $4s^24p^2$ y Se: [Ar] $3d^{10}$ $4s^24p^4$. Teniendo en cuenta el principio de máxima multiplicidad (los electrones se ubican en los orbitales primero desapareados y luego se aparean, el As tiene tres electrones despareados, el Br uno, el Ge dos y el Se uno.

La respuesta correcta es la opción a

- 9. El elemento que tiene la segunda energía de ionización más alta es:
 - a. Na
 - b. Mg
 - c. Al
 - d. K

Como la segunda energía de ionización corresponde a la ionización de un ion monopositivo de estructura: Na^0 : $[Ne]3s^1 \rightarrow Na^+$: $[Ne]; Mg^0$: $[Ne]3s^2 \rightarrow Mg^+$: $[Ne]3s^1; Al$: $[Ne]3s^23p^1 \rightarrow Al^+$: $[Ne]3s^2; K$: $[Ar]4s^1 \rightarrow K^+$: [Ar]. Los mayores valores corresponderán a Na y K ya que el ion monopositivo tiene estructura de gas noble muy estable; entre ellos será mayor la de sodio ya que ocupa una capa n=3 más próxima al núcleo.

La respuesta correcta es la opción a

- 10. Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos neutros: X = 1s² 2s²2p⁴; Y: 1s² 2s² 2p⁶ 3s¹; Z: 1s² 2s²2p⁵, se puede afirmar:
 - a. Todos los elementos son muy electronegativos
 - b. X forma con Y un compuesto iónico de fórmula XY
 - c. Dos átomos de X se unirán entre sí por un enlace covalente doble
 - d. X forma con Z un compuesto predominantemente covalente de fórmula XZ
 - a. Es falsa, el elemento Y es un metal alcalino con baja electronegatividad
 - b. Es falsa ya que, aunque es cierto que forma un enlace iónico (X es un no metal e Y es un metal), la estequiometría, dadas las estructuras electrónicas, sería Y_2X)
 - c. Es cierta, el elemento X es un no metal con dos orbitales p semiocupados que pueden formar un doble enlace con el otro elemento homólogo
 - d. Es falsa ya que, aunque es cierto que el enlace es predominantemente covalente (son dos no metales), la estequiometría, dadas las estructuras electrónicas, sería XZ₂

La respuesta correcta es la opción c

- 11. El orden correcto de punto de fusión creciente es:
 - a. CsI, SiO₂, CH₃OH, C₃H₈
 - b. CH₃OH, C₃H₈, CsI, SiO₂
 - c. CH₃OH, C₃H₈, SiO₂, CsI
 - d. C₃H₈, CH₃OH, CsI, SiO₂

La temperatura de fusión es función de la fortaleza de las interacciones entre las partículas que forman el sólido, las más bajas las presentan los sólidos o líquidos moleculares (C₃H₈ y CH₃OH) siendo mayor para el CH₃OH al tener contribución de enlace de hidrógeno. El siguiente nivel lo constituyen las sustancias iónicas (CsI) y por último los sólidos que forman redes covalentes, SiO₂.

La respuesta correcta es la opción d

- 12. El sólido iónico que requiere más energía para formar iones en fase gas es:
 - a. NaF
 - b. Na₂O
 - c. MgO
 - d. MgF₂

Es la energía de red que depende, entre otros factores, de la carga de los iones y del tamaño. La mayor será para los que tengan mayor carga y sean pequeños (MgO).









La respuesta correcta es la opción c

- 13. Una bomba calorimétrica tiene una capacidad calorífica de 783 J·°C⁻¹ y contiene 254 g de agua, que tiene un calor específico de 4,184 J·g^{-1.º}C⁻¹. ¿Cuánto calor se desprende o absorbe cuando la temperatura pasa de 23,73 °C a 26,01 °C?
 - a. Se despenden 1,78 kJ
 - b. Se absorben 2,42 kJ
 - c. Se desprenden 1,78 kJ
 - d. Se absorben 4,21 kJ

Al aumentar la temperatura el sistema absorbe calor y se debe tener en cuenta tanto el calor absorbido por el agua como el absorbido por el calorímetro:

$$q = q_{cal} + q_{agua} = (783\,J \cdot {}^{\circ}\text{C}^{-1}) \times (26,01 - 23,73) {}^{\circ}\text{C} + (254\,g) \times (4,184\,J \cdot g^{-1} \cdot {}^{\circ}\text{C}^{-1}) \times (26,01 - 23,73) {}^{\circ}\text{C} \\ = 4,21 \times 10^3 J = 4,21\,kJ$$

La respuesta correcta es la opción d

- 14. Para la reacción a presión y temperatura constantes: $N_2(g) + 2 O_2(g) \rightarrow 2 NO_2(g)$, $\Delta_r H^o > 0$; la relación correcta entre las magnitudes entalpía y energía interna de la reacción es:
 - a. $\Delta_r U > \Delta_r H^0$
 - b. $\Delta_r U < \Delta_r H^o$
 - c. $\Delta_r U = \Delta H^o + \Delta S^o$
 - d. $\Delta_r U = \Delta H^\circ \Delta S^\circ$

La reacción trascurre con disminución del número de moles en fase gaseosa y, por tanto, del volumen. Como $\Lambda_t H^0 = \Lambda_t U + \Lambda(nV) = \Lambda_t U + \Lambda n \cdot R \cdot T$ siendo $\Lambda(n) < 2 - 3 = -1$ En consecuencia la variación de ene

Como $\Delta_t H^o = \Delta_t U + \Delta(pV) = \Delta_t U + \Delta n \cdot R \cdot T$ siendo $\Delta(n) \cdot < 2 - 3 = -1$. En consecuencia, la variación de energía interna será mayor que la variación de entalpía.

La respuesta correcta es la opción a

15. Dada la entalpía estándar para los procesos:

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$

$$\Delta_r H^\circ = -242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2 C(s, grafito) + 3 H₂(g) +
$$\frac{1}{2}$$
 O₂(g) \rightarrow C₂H₅OH(ℓ)

$$\Delta_r H^o = -278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightarrow C_2H_5OH(\ell)$$

 $\Delta_r H^o = -88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

La entalpia estándar de formación del eteno es:

- a. 16 kJ·mol-1
- b. 52 kJ·mol⁻¹
- c. 83 kJ·mol⁻¹
- d. 285 kJ·mol⁻¹

La ecuación que representa la entalpía de formación del eteno es: $2 C(s, grafito) + 2 H_2(g) \rightarrow C_2 H_4(g)$ que se puede obtener (aplicación de la ley de Hess) combinando las ecuaciones -(1) + (2) - (3) con lo que:

$$\Delta_{r}H^{o} = -\Delta_{r}H^{o}(1) + \Delta_{r}H^{o}(2) - \Delta_{r}H^{o}(3) = -(-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La respuesta correcta es la **opción b**

- 16. Para qué proceso de los indicados los valores de ΔH° y ΔG° son similares:
 - a. $2 \text{ Al(s)} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{ Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
 - b. $2 \text{ Na(s)} + 2 \text{ H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{ NaOH(ac)} + \text{H}_2(g)$
 - c. $2 NO_2(g) \rightarrow N_2O_4(g)$
 - d. $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g)$

Como $\Delta G^o = \Delta H^o$ - $T \cdot \Delta S^o$, los valores serán similares en aquellos procesos donde haya poca variación de entropía (igualdad en el número de moles gaseosos, sólidos, etc.). La (b) tiene un aumento grande de entropía al aparecer un gas; en las (c) y (d) disminuye el número de moles gas por lo que la entropía disminuye. En la (a) sólo intervienen sólidos por lo que la variación de entropía será baja.

La respuesta correcta es la opción a









- 17. Muchas reacciones ocurren con más rapidez a alta temperatura que a temperaturas bajas. Este hecho está relacionado con propiedades como:
 - I. Energía de activación
 - II. Energía de las colisiones
 - III. Constante de velocidad.

Esto es debido a que alguna de esas propiedades aumenta con la temperatura:

- a. I solamente
- b. II solamente
- c. I y III solamente
- d. II y III solamente

La energía de activación no varía con la temperatura, solo tiene que ver con la ruptura y formación de los enlaces. Sin embargo, la energía de las colisiones si depende ya que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética de las moléculas y, por tanto, colisionan con más energía. La constante de velocidad es un término que depende de la temperatura según la ecuación: $k = A \cdot e^{-E\alpha/RT}$.

La respuesta correcta es la opción d

- 18. Para la reacción 2 $C_2H_6(g)$ + 7 $O_2(g)$ \rightarrow 4 $CO_2(g)$ + 6 $H_2O(\ell)$, la velocidad de desaparición de $C_2H_6(g)$ es:
 - a. Igual a la velocidad de desaparición de O₂(g)
 - b. Aproximadamente un tercio de la de desaparición de O₂(g)
 - c. Siete veces la velocidad de desaparición de O₂(g)
 - d. Dos veces la de creación de CO₂(g)

En la velocidad de reacción tiene que tenerse en cuenta los números estequiométricos de modo que :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[C_2 H_2]}{dt} = -\frac{1}{7} \frac{d[O_2]}{dt} = +\frac{1}{4} \frac{d[CO_2]}{dt} = +\frac{1}{6} \frac{d[H_2 O]}{dt}$$

Por lo tanto:

$$v_{C_2H_2} = \frac{d[C_2H_2]}{dt} = \frac{2}{7}\frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{2}{4}\frac{d[CO_2]}{dt} = -\frac{2}{6}\frac{d[H_2O]}{dt} = \frac{2}{7}v_{O_2} = -\frac{2}{4}v_{CO_2} = -\frac{2}{6}v_{H_2O_2} = -\frac{2}{6}v_{H_$$

La única respuesta correcta (aproximadamente un tercio $\approx 2/7$) es la **opción b**

- 19. Un reactivo aparece en la ecuación que representa a una reacción química, pero no aparece en la expresión de la velocidad. Esto es debido a que,
 - a. Es un inhibidor de la reacción
 - b. No es parte de la reacción
 - c. Su concentración es demasiado pequeña como para ser relevante
 - d. Todas las afirmaciones anteriores son falsas

Si aparece en la ecuación que representa a una reacción debe aparecer en la ecuación de velocidad, salvo que el orden de reacción respecto de ese reactivo sea cero. No es un inhibidor ya que este es un catalizador negativo. Si se escribe en la ecuación química, forma parte de la reacción y, desde luego, si interviene lo hace independientemente de su concentración.

La respuesta correcta es la opción d

- 20. En una reacción química el valor de la constante de equilibrio aumenta con la temperatura. Los valores de la variación de entalpía y entropía de la reacción son:
 - a. $\Delta_r H^o > 0$ y $\Delta_r S^o > 0$
 - b. $\Delta_r H^o < 0 \text{ y } \Delta_r S^o < 0$
 - c. $\Delta_r H^o < 0 \text{ y } \Delta_r S^o > 0$
 - d. $\Delta_r H^o > 0$ pero de la variación de entropía no podemos concluir nada

Si la reacción es endotérmica, un aumento de temperatura favorece el desplazamiento para disminuirla, es decir, hacia el segundo miembro, por lo tanto, aumenta la constante de equilibrio. De la variación de entropía no podemos decir nada ya que no se relaciona directamente con la constante.

$$ln\frac{\left(K_{eq}\right)_{2}}{\left(K_{eq}\right)_{1}} = -\frac{\Delta_{r}H^{0}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{2}} - \frac{1}{T_{1}}\right) \ \ \textit{Si} \ \Delta_{r}H^{0} > 0 \ \textit{un aumento de temperatura implica que} \ ln\frac{\left(K_{eq}\right)_{2}}{\left(K_{eq}\right)_{1}} > 0 \ \textit{y} \ \frac{\left(K_{eq}\right)_{2}}{\left(K_{eq}\right)_{1}} > 1 \ \textit{lo}$$

que supone que el valor de la constante de equilibrio aumenta

La respuesta correcta es la **opción d**









- 21. Para la reacción H₂(g) + I₂(g) ≥ 2 HI(g), *Kp* = 50,4 a 448 °C. Si un recipiente de 3,00 L contiene inicialmente 0,0500 mol de cada reactivo, la cantidad de HI (en moles) presente en el recipiente cuando se establece el equilibrio a 448 °C es:
 - a. 0,0130
 - b. 0,0146
 - c. 0,0780
 - d. 0,0840

Las cantidades que intervienen en el equilibrio son las de la tabla, la concentración se halla dividiendo entre el volumen.

La constante de equilibrio en este caso Kp = Kc ya que hay igualdad en el número de moles en ambos miembros de la ecuación.

	$H_2(g)$	$I_2(g)$	HI(g),
n _{iniciales} (mol)	0,0500	0,0500	
n _{reaccionan} (mol)	X	X	2x
n _{equilibrio} (mol)	0,0500 - x	0,0500 - x	2x
Cequilibrio (M)	(0.0500 - x)/3	(0.0500 - x)/3	2x/3

$$Como K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2x/3)^2}{(0.0500 - x/3)^2} = 50.4$$

Extrayendo la raíz cuadrada y simplificando se halla: x = 0.0390, con lo que la cantidad en moles de HI es el doble 0,0780 moles.

La respuesta correcta es la **opción c**

- 22. El óxido de mercurio(II) se descompone por calentamiento según: 2 HgO(s) \rightleftharpoons 2 Hg(ℓ) + O₂(g). La constante de equilibrio del proceso puede representarse como:
 - a. $K = \frac{[Hg]^2 \cdot [O_2]}{[HgO]^2}$
 - b. $K = \frac{[Hg] \cdot [O_2]}{[HaO]^2}$
 - c. $K = [Hg] \cdot [O_2]$
 - d. $K = [O_2]$

En la constante de equilibrio no intervienen las concentraciones de las sustancias puras ni de los sólidos ya que tienen concentración constante (actividad unidad), sólo intervienen las de los gases y las de las especies en disolución

La respuesta correcta es la opción d

23. Los siguientes equilibrios están desplazados hacia la derecha:

 $N_2H_5^+ + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + N_2H_4$

 $NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br$

 $N_2H_4 + HBr \rightleftharpoons N_2H_5^+ + Br^-$

Basado en esta información, el orden de la fortaleza de las especies ácidas es:

- a. $HBr > N_2H_5^+ > NH_4^+$
- b. $N_2H_5^+ > N_2H_4 > NH_4^+$
- c. $NH_3 > N_2H_4 > Br$
- d. $N_2H_5^+ > HBr > NH_4^+$
- (a) En las reacciones (2) y (3) el HBr actúa como ácido, luego es más fuerte que las otras dos especies. En la reacción (1) el № 15+ actúa como ácido. Luego el orden es correcto.
- (b) Es incorrecto ya que, según la reacción (1), el N₂H₄ es la base conjugada del N₂H₅+ mientras que el NH₄+ es un ácido conjugado del NH₃
- (c) Es incorrecto ya que según las reacciones (1) y (2) el NH3 es una base
- (d) Es incorrecto por lo apuntado en (a)

La respuesta correcta es la **opción a**

24. Sean las disoluciones acuosas qué se obtienen al mezclar:









I: 100 mL de HF 0,020 M y 200 m de NaF 0,2 M

II: 50 mL de HCl 0,200 M y 200 mL de NaCH₃COO 0,100 M (acetato de sodio)

III: 300 mL de ácido acético 0,100 M y 100 mL de acetato de sodio 0,300 M

Indicar las que son disoluciones reguladoras

Constantes de acidez: HF: 6,3×10⁻⁴; Ácido acético: 1,8×10⁻⁵

- a. **I**
- b. III
- c. II y III
- d. Todas
 - I. La I es reguladora ya que tenemos un ácido débil (HF) y una sal de dicho ácido y una base fuerte (NaOH).
 - II. En la **II** también se forma una reguladora, el HCl neutraliza parcialmente la basicidad del ion acetato quedando de nuevo un sistema ácido acético /acetato
 - III. La III también lo es por la misma razón que en la I

La respuesta correcta es la opción d

25. Disponemos de disoluciones 0,1 M de ácido acético (H–CH₃COO), HCl, acetato de potasio (KCH₃COO) y KCl. Ordene las disoluciones en orden creciente de pH

$$Ka (H-CH_3COO) = 1,8 \times 10^{-5}$$

- a. HCI, H-CH₃COO, KCH₃COO, KCI
- b. HCI, H–CH₃COO, KCI, KCH₃COO
- c. H-CH3COO, HCI, KCH3COO, KCI
- d. H-CH3COO, HCI, KCI, KCH3COO

De los ácidos indicados, el más fuete es el HCl luego es el que tendrá menor pH.

El KCl es una sal que en disolución acuosa generan los iones Cl^- (base extremadamente débil) y K^+ que no reaccionan con el agua, luego el pH = 7.

El acetato de potasio es una sal que procede de una base fuerte y de un ácido débil por lo que el anión acetato será una base más fuerte que el agua por lo que reacciona con ella para dar un pH >7.

La respuesta correcta es la opción b

- 26. A una disolución que contiene [Br $^-$] = [Cl $^-$] = [CO $_3^{2-}$] = [AsO $_4^{3-}$] = 0,1 M, añadimos lentamente otra que contiene iones Ag $^+$, la sustancia que precipitara primero es:
 - a. AgBr $K_s = 5.0 \times 10^{-13}$
 - b. AgCl $K_s = 1.8 \times 10^{-10}$
 - c. Ag_2CO_3 $K_s = 8,1 \times 10^{-12}$
 - d. Ag₃AsO₄ $K_s = 1,0 \times 10^{-22}$

Los equilibrios son: $Ag_nX(s)
ightharpoonup Ag_nX(ac)
ightharpoonup n Ag^+(ac) + X^{n-}(ac), y K_s = [Ag^+]^n \cdot [X^{n-}]$

Precipitará primero el que menos Ag+ necesite:

$$n = 1$$
; $K(AgBr) = 0.1 \cdot [Ag^{+}] = 5.0 \times 10^{-13}$; $[Ag^{+}] = 5.0 \times 10^{-12} M$

$$n = 1$$
; $K(AgCl) = 0,1 \cdot [Ag^{+}] = 1,8 \times 10^{-10}$; $[Ag^{+}] = 5,0 \times 10^{-9} M$

$$n = 2$$
; $K(Ag_2CO_3) = 0,1 \cdot [Ag^+]^2 = 8,1 \times 10^{-12}$; $[Ag^+] = 9,0 \times 10^{-6} M$

$$n = 3$$
; $K(Ag_3AsO_4) = 0,1 \cdot [Ag^+]^3 = 1,0 \times 10^{-22}$; $[Ag^+] = 1,0 \times 10^{-7} M$

El que menor cantidad de Ag+ necesita para precipitar es el bromuro de plata.

La respuesta correcta es la opción a

27. Si mezclamos volúmenes iguales de disoluciones acuosas de BaCl₂ y de NaF, ¿cuál de estas combinaciones **NO** dará un precipitado de BaF₂?

$$K_s(BaF_2) = 1,7 \times 10^{-7}$$

- a. BaCl₂ 0,0050 M y NaF 0,040 M
- b. BaCl₂ 0,020 M y NaF 0,015 M
- c. BaCl₂ 0,015 M y NaF 0,020 M
- d. BaCl₂ 0,020 M y NaF 0,0020 M









El equilibrio es: $BaF_2(s) \rightleftarrows BaF_2(ac) \rightarrow Ba^{2+}(ac) + 2F(ac)$

Como $K_S = [Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2$, no dará precipitado si el producto de las concentraciones es menor o igual que la constante de solubilidad

- (a) $[Ba^{2+}] \cdot [F^-]^2 = (0.0025) \times (0.02)^2 = 1.0 \times 10^{-6} > K_s$, luego precipita
- (b) $[Ba^{2+}] \cdot [F^{-}]^{2} = (0.010) \times (0.0075)^{2} = 5.6 \times 10^{-7} > K_{s}$, luego precipita
- (c) $\lceil Ba^{2+} \rceil \cdot \lceil F^- \rceil^2 = (0.0075) \times (0.010)^2 = 7.5 \times 10^{-7} > K_s$, luego precipita
- (d) $[Ba^{2+}] \cdot [F^{-}]^{2} = (0,010) \times (0,0010)^{2} = 1 \times 10^{-8} < K_{s}$, luego no precipita

La respuesta correcta es la **opción d**

28. La concentración de Mg²⁺ en una disolución 0,10 M de NaF saturada con MgF₂ a 25 °C es:

$$K_s[MgF_2] = 6.4 \times 10^{-9}$$

- a. 0,050
- b. 1.9×10^{-3}
- c. 6.4×10^{-7}
- d. $1,2\times10^{-9}$

El equilibrio que se establece es: $MgF_2(s)
ightharpoonup MgF_2(ac)
ightharpoonup Mg^{2+}(ac) + 2 F^-(ac)$ $K_s = [Mg^{2+}] \cdot [F^-]^2$; $6,4 \times 10^{-9} = [Mg^{2+}] \cdot (0,10)^2$. Operando $[Mg^{2+}] = 6,4 \times 10^{-7} M$. La respuesta correcta es la **opción c**

- 29. El número de isómeros del compuesto de fórmula C₃H₈O es:
 - a. 2
 - b. 3
 - c. 4
 - d. 5

Es un compuesto en el que, aceptando dos enlaces para el oxígeno, el carbono no puede tener insaturaciones, en consecuencia, no hay isomería cis-trans y dado

CH₃-CH₂-CH₂-OH
1-propanol

CH₃—CH—CH₃ I OH 2-propanol

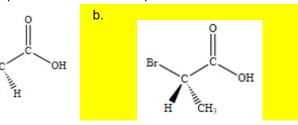
 CH_3 -O- CH_2 - CH_3 etilmetiléter

que hay muchos sustituyentes iguales no hay isomería óptica, tendrá que ser de cadena o de función, así se obtienen tres isómeros: 1-propanol, 2-propanol y etilmetiléter.

La respuesta correcta es la opción b

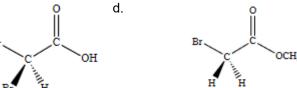
30. La molécula que puede tener isomería óptica es:

Br



C.

a.



Sólo puede ser la (b) ya que un carbono tiene los cuatro sustituyentes distintos. La respuesta correcta es la **opción b**











XXXVII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS - 2023

PROBLEMAS

PROBLEMA 1

El fosgeno, COCl₂ (CCl₂O), es un gas muy usado en la industria química para fabricar plásticos (poliuretanos y policarbonatos) y pesticidas. Lamentablemente, su fama deriva del uso que tuvo como arma en la guerra química que se llevó a cabo durante la I Guerra Mundial. El 19 de diciembre de 1915, las tropas alemanas utilizaron por primera vez este gas en Ypres (Bélgica) contra las tropas británicas, se usaron 88 tm de gas que causaron 1069 bajas y 120 muertos.

Pensando en su uso industrial, antes que bélico, es importante conocer su estabilidad. En las referencias bibliográficas consultadas, se indica que, en un recipiente cerrado, este gas puede descomponer a 1000 K según dos reacciones distintas, estableciéndose los siguientes equilibrios:

Equilibrio 1: $2 \text{ COCl}_2(g) \rightleftarrows \text{CO}_2(g) + \text{CCl}_4(g)$ $\text{Kp}_1 (1 \ 000 \ \text{K}) = 2,0$

Equilibrio 2: $COCl_2(g) \rightleftarrows Cl_2(g) + CO(g)$ $Kp_2 (1 000 K) = ¿?$

Para el segundo equilibrio no conocemos el valor de la constante, pero sabemos que cuando la presión de equilibrio del sistema a 1000 K es de 1 atm, el fosgeno está disociado en un 50 %

A. **(8 puntos)** De los dos procesos descritos a 1000 K ¿en cuál es más estable el COCl₂?. Razone la respuesta a partir de los datos citados en los párrafos anteriores.

Considere ahora los datos termodinámicos siguientes:

	CCl ₂ O (g)	Cl ₂ (g)	CO(g)	CCl ₄ (g)	CO ₂ (g)
Δ _f H⁰/kJ·mol ⁻¹	-219,1		-110,5	-95,7	-393,5
S⁰/J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	283,5	223,1	197,7	309,7	213,8

B. **(8 puntos)** Estudie termodinámicamente los dos sistemas y, en función de este estudio, responda de nuevo sobre la estabilidad del COCl₂, en los dos procesos descritos a 1000 K. Suponga que los valores de Δ_fH^o y de S^o no cambian con la temperatura.

Suponga que en un recipiente introducimos COCl₂ y ocurren simultáneamente los dos procesos descritos a 1000 κ

C. **(4 puntos)** Escriba el proceso global y calcule el valor de la constante de equilibrio a 1000 K y presión constante.

SOLUCIÓN

A. **(8 puntos)** De los dos procesos descritos, ¿en cuál es más estable el COCl₂?. Razone la respuesta a partir de los datos citados en los párrafos anteriores.

Será más estable el que tenga la reacción menos desplazada hacia la derecha, es decir el que tenga el menor valor de la constante de equilibrio o también para el que, partiendo de la misma cantidad inicial, tenga la menor extensión de la reacción







Opción 1: Cálculo de la constante Kp2

Supongamos que partimos de 1 mol de fosgeno, las cantidades en el equilibrio serán las de la tabla. 2 puntos

	COCl ₂ (g)	Cl ₂ (g)	CO(g)	
Inicial	1			
Reacciona	-α	+α	+α	Moles totales
Equilibrio	1–α	+α	+α	1+ α
Fracción molar	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	
pi(1) /atm	1/3	1/3	1/3	

Con $p_i = x_i p_{tot}$, sustituyendo $\alpha = 0.5$ y $p_{tot} = 1$ atm, se obtienen estos valores.

Como
$$Kp = \frac{p_{CO} \cdot p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$$
, operando resulta: $Kp_2 = 0.333$

Para poder realizar la comparación necesitamos el primer miembro igual, luego

$$2 COCl_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CCl_4(g) Kp_1 = 2$$

$$2 \text{ COCl}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{ Cl}_2(g) + 2 \text{ CO}(g); \text{ Kp} = (\text{Kp}_2)^2 = (0,333)^2 = 0,111$$

Como la constante del segundo equilibrio es mucho menor que la del primero, el segundo ocurre en menor extensión luego el fosgeno es más estable respecto a este equilibrio que respecto al primero

Opción 2: Cálculo de la extensión de la reacción

Será más estable el que tenga menor extensión de la reacción

$$2 \operatorname{COCl}_2(g) \rightleftarrows \operatorname{CO}_2(g) + \operatorname{CCl}_4(g)$$
 $Kp_1 = 2$

Tomaremos como referencia 1 mol de sustancia para poder compararlo con el segundo equilibrio, las cantidades que intervienen son:

	COCl ₂ (g)	CO ₂ (g)	CCl ₄ (g)	
Inicial	1	_	_	
Reacciona	-2x	+ <i>x</i>	+ <i>x</i>	Moles totales
Equilibrio	1 – 2x	+ <i>x</i>	+ <i>x</i>	1 mol
x(fracción molar)	1 – 2x	+ <i>x</i>	+ <i>x</i>	
p _i (1) /atm	1 – 2x	+x	+χ	

Con $p_i = x_i \cdot p_{tot}$, $y p_{tot} = 1$ atm, se obtienen estos valores.

La constante es
$$Kp = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{CCl_4}}{p_{COCl_2}^2}$$
; $2 = \frac{x^2}{(1-2x)^2}$

y operando se halla una ecuación de segundo grado como $7x^2 - 8x + 2 = 0$, que resolviéndola da x = 0.37 moles (da otra solución mayor que la cantidad inicial por lo que debe despreciarse).

El avance de la reacción (1) hasta alcanzar el estado de equilibrio ha sido de 0,74 mol (quedan 0,26 mol de fosgeno). En la reacción (2), el avance de la reacción hasta alcanzar el estado de equilibrio es 0,5 mol









(quedan 0,5 mol de fosgeno). Es decir, la reacción (1) tiene lugar en una mayor extensión que la (2). Por tanto, el fosgeno es menos estable respecto a la reacción (1) que respecto a la reacción (2)

B. **(8 puntos)** Estudie termodinámicamente los dos sistemas y, en función de este estudio, responda de nuevo sobre la estabilidad del COCl₂, en los dos procesos descritos a 1000 K.

Calcularemos la variación de energía libre de ambos procesos y deduciremos cuál es más espontáneo.

Equilibrio 1:
$$2 \text{ COCl}_2(g) \rightleftarrows \text{CO}_2(g) + \text{CCl}_4(g)$$

Cálculo de ArH₁⁰

$$\begin{split} \Delta_r H_1^0 &= (1) \cdot \Delta_f H^0[CO_2(g)] + (1) \cdot \Delta_f H^0[CCl_4(g)] - (2) \cdot \Delta_f H^0[COCl_2(g)] \\ \Delta_r H_1^0 &= (1) \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (-95,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (2) \cdot (-219,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r H_1^0 &= -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{split}$$

Cálculo de $\Delta_r S_1^0$

$$\begin{split} \Delta_r S_1^0 &= (1) \cdot S^0[CO_2(g)] + (1) \cdot S^0[CCl_4(g)] - (2) \cdot S^0[COCl_2(g)] \\ \Delta_r S_1^0 &= (1) \cdot (213.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (309.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) - (2) \cdot (283.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r S_1^0 &= -43.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{split}$$

Cálculo de la $\Delta_r G_1^0$

$$\Delta_{\rm r}G_1^0 = \Delta_{\rm r}H^{\rm o} - T \cdot \Delta_{\rm r}S^{\rm o}; \ \Delta_{\rm r}G^{\rm o}{}_1 = -51,0 \ kJ \cdot mol^{-1} - (1000 \ K) \cdot (-43,5 \times 10^{-3}) \ kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -7,5 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{\rm r}G_1^0 = -7,5 \ kJ \cdot mol^{-1}$$

Equilibrio 2:
$$COCl_2(g) \rightleftarrows Cl_2(g) + CO(g)$$

Cálculo de $\Delta_r H_2^0$

$$\begin{split} \Delta_r H_2^0 &= (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{Cl}_2(g)] + (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{CO}(g)] - (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{COCl}_2(g)] \\ \Delta_r H_2^0 &= (1) \cdot (0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (1) \cdot (-219.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r H_2^0 &= 108.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{split}$$

Cálculo de $\Delta_r S_2^0$

$$\begin{split} \Delta_r S_2^0 &= (1) \cdot S^0[\text{Cl}_2(g)] + (1) \cdot S^0[\text{CO}(g)] - (1) \cdot S^0[\text{COCl}_2(g)] \\ \Delta_r S_2^0 &= (1) \cdot (223,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (197,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) - (1) \cdot (283,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r S_2^0 &= 137,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1} \end{split}$$

Cálculo de $\Delta_r G_2^0$

$$\begin{split} & \Delta_{r}G^{\circ} = \Delta_{r}H^{\circ} - T \cdot \Delta_{r}S^{\circ}; \ \Delta_{r}G^{\circ}{}_{2} = 108,6 \ kJ \cdot mol^{-1} - (1000 \ K) \cdot (137,3 \times 10^{-3}) \ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -28,7 \ kJ \cdot mol^{-1} \\ & \Delta_{r}G^{0}_{2} = -28,7 \ kJ \cdot mol^{-1} \end{split}$$

Es más espontánea la segunda, luego termodinámicamente el COCl₂ es más inestable frente a la descomposición en cloro y monóxido de carbono que frente a la descomposición en dióxido de carbono y tetracloruro de carbono.









C. **(4 puntos)** Escriba el proceso global y calcule el valor de la constante de equilibrio a 1000 K y presión constante.

Los procesos que ocurren son:

$$2 COCl_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CCl_4(g)$$
 $Kp_1 = 2$

$$COCl_2(g)
Arr Cl_2(g) + CO(g);$$
 $Kp_2 = 0.333$

El proceso global será la suma de los dos anteriores:

$$3 COCl_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CCl_4(g) + Cl_2(g) + CO(g),$$

con una constante de equilibrio como:

$$K = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{CCl_4} \cdot p_{Cl_2} \cdot p_{CO}}{p_{COCl_2}^3} = Kp_1 \cdot Kp_2 = 0,67$$





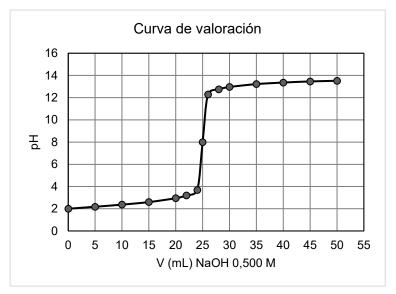




PROBLEMA 2

Uno de los problemas más comunes con los que se enfrenta un estudiante de química en los niveles preuniversitarios, es caracterizar un ácido mediante una valoración ácido – base, usando un hidróxido de concentración conocida y un indicador.

A. (4 puntos) Realice un esquema del montaje experimental preparado para realizar esta experiencia en el laboratorio indicando el nombre del material utilizado y la ubicación de cada sustancia usada en el experimento



Disponemos de una muestra de 100 mL de una disolución acuosa de un ácido débil de concentración desconocida que se valora con hidróxido de sodio 0,500 M. Se van añadiendo diferentes volúmenes de la base y midiendo el pH de la disolución resultante en cada caso, obteniendo una curva de valoración como la de la figura adjunta.

B. (4 puntos) Indique razonadamente si el ácido valorado es monoprótico (HA) o diprótico (H₂A)

En el laboratorio disponemos de varios indicadores con las características indicadas en la tabla adjunta.

 C. (4 puntos) Indique razonadamente cual, o cuales, de estos indicadores sería aconsejable usar en la valoración realizada

Indicador	Intervalo	Cambio de color		
maicador	de pH	Ácido	Básico	
Azul de bromofenol	3,0 -4,6	Amarillo	Azul	
Azul de bromotimol	6,0 – 7,6	Amarillo	Azul	
Rojo de fenol	6,6 – 8,0	Amarillo	Rojo	
Fenolftaleína	8,2 –10,0	Incoloro	Rosa	

D. (8 puntos) Calcule el valor de la concentración inicial del ácido y de su constante de acidez



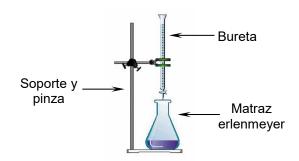






SOLUCIÓN

A. (4 puntos) Realice un esquema del montaje experimental preparado para realizar esta experiencia en el laboratorio indicando el nombre del material utilizado y la ubicación de cada sustancia usada en el experimento



El esquema es el de la figura (no sería relevante el que pongan soporte y pinza).

Respecto a los reactivos que intervienen, en la bureta se añadiría la disolución de NaOH y en el matraz erlenmeyer la disolución del ácido y las gotas del indicador

- B. (**4 puntos**) Indique razonadamente si el ácido valorado es monoprótico (HA) o diprótico (H₂A)

 Dado que la gráfica presenta solo un salto para la neutralización será un ácido monoprótico HA
- C. (4 puntos) Indique razonadamente cual, o cuales, de estos indicadores sería aconsejable usar en la valoración realizada

El salto de pH cerca del punto final de la neutralización es aproximadamente entre 4 y 12 por lo que servirían perfectamente tanto el azul de bromotimol como el rojo de fenol como la fenolftaleína, aunque, debido a la variación en la coloración, sería más aconsejable la fenolftaleína

D. (8 puntos) Calcule el valor de la concentración inicial del ácido y la constante de acidez

Cálculo de la concentración del ácido

La reacción es $HX(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaX(ac) + H_2O(ac)$

El punto de equivalencia ocurre en pH = 8 con un volumen de la disolución de NaOH de 25 mL.

Según la estequiometría de la reacción:

$$25~mL~dis~NaOH \times \frac{1~L~dis~NaOH}{10^3~mL~dis~NaOH} \times \frac{0,500~mol~NaOH}{1~L~dis~NaOH} \times \frac{1~mol~HA}{1~mol~NaOH} = 1,25 \times 10^{-2}~mol~HA$$

Y como está en un volumen de 100 mL = 0,100 L, la concentración será:

$$\frac{1,25 \times 10^{-2} \ mol \ HA}{0.100 \ L \ dis} = 0,125 \ M$$

Cálculo de la constante de acidez

El pH inicial es pH = 2, con lo que la concentración de $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} M$

Equilibrio en disolución es: $HX(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + X^-(ac)$

Concentraciones en disolución $[H_3O^+] = [X^-] = 10^{-2} M$; HX] = 0,125 - 0,01 = 0,115 M, con lo que:

$$Ka = \frac{[H_3O^+]\times[A^-]}{[HA]} = \frac{(10^{-2})^2}{0.115} = 8.7\times10^{-4}$$









PROBLEMA 3

Aunque muchas reacciones químicas transcurren en agua, con frecuencia es necesario utilizar otros disolventes, como por ejemplo el amoniaco líquido (punto de ebullición -33 °C), que experimenta un proceso de autoprotólisis semejante al del agua, lo que hace que muchas de las reacciones químicas que tienen lugar en el agua presenten reacciones análogas en amoniaco líquido.

- A. (4 puntos) Escriba la ecuación química que representa la autoprotólisis del amoniaco
- B. (4 puntos) Nombre y escriba las fórmulas de las especies de ácido y de base conjugados que resultan de la autoprotólisis del amoniaco líquido
- C. (2 puntos) La constante de autoprotólisis del amoniaco es $K_{am} = 1 \cdot 10^{-33}$ a -33 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol·L⁻¹. Calcule el valor de p K_{am} a -33 °C
- D. (6 puntos) Calcule la molaridad de los iones amonio en el amoniaco líquido a -33 °C
- E. (**4 puntos**) Escriba la notación de los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoniaco líquido y calcule sus valores para -33 °C. ¿Qué relación existe entre esos parámetros y el valor de pK_{am}?

SOLUCIÓN

A. (4 puntos) Escriba la ecuación química que representa la autoprotólisis del amoniaco

Consistirá en la transferencia de un H⁺ entre dos moléculas de amoniaco (una actúa como ácido y la otra como base)

$$NH_{3(l)} + NH_{3(l)} \square NH_{4}^{+}(am) + NH_{2}(am)$$

B. (4 puntos) Nombre y escriba las fórmulas de las especies de ácido y de base conjugados que resultan de la autoprotólisis del amoniaco líquido

Ácido conjugado del amoniaco será el resultante de captar el H^+ : NH_4^+ (am) Catión amonio Base conjugada del amoniaco será la resultante de ceder el H^+ : NH_2^- (am) Anión amida

C. (2 puntos) La constante de autoprotólisis del amoniaco es $K_{am} = 1,0 \times 10^{-33}$ a -33 °C, cuando las concentraciones se expresan en mol·L⁻¹. Calcule el valor de p K_{am} a -33 °C

Como
$$K_{am} = 1,0 \times 10^{-33}, pK_{am} = - log K_{am} = 33$$

D. (6 puntos) Calcule la molaridad de los iones amonio en el amoniaco líquido a -33 °C

Como
$$K_{am} = 1,0 \times 10^{-33} = [NH_4^+]_{eq} \cdot [NH_2^-]_{eq}$$

Puesto que en el amoniaco líquido puro: $[NH_4^+]_{eq} = [NH_2^-]_{eq}$

$$[NH_4^+]_{eq} = \sqrt{K_{am}} = 3.16 \times 10^{-17} M$$

E. (**4 puntos**) Escriba la notación de los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoniaco líquido y calcule sus valores para -33 °C. ¿Qué relación existe entre esos parámetros y el valor de pK_{am}?

$$pNH_4 = -log[NH_4^+] = 16,5$$

$$pNH_2 = -log[NH_2^-] = 16,5$$

$$pNH_4 + pNH_2 = pK_{am}$$