

Asociación Nacional de Químicos

DOCUMENTO N° II

Luzaca
Ene. 29. 513.
Madud-1

I OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

PRIMER EJERCICIO

CUESTIONES

- 1.- En algunos libros antiguos de Química se definía el mol como la masa molecular expresada en gramos:
- ¿Es correcta esta definición?
 - ¿Cómo debe definirse el mol?
 - Explica lo que representa el mol y por qué se toma como unidad ponderal más racional en Química.
 - Se suele entender que el mol es mol-gramo. Pero, en otros países que no utilizan el Sistema Decimal, ¿podría utilizarse, por ejemplo, el mol-onza o el mol-libra? ¿En qué condiciones?
- 2.- Indicar la secuencia creciente de los primeros potenciales de ionización de los siguientes elementos (cuyas configuraciones electrónicas se relacionan) y escriba al lado de cada una el símbolo de estos elementos:
- $1s^2 2s^1$
 - $1s^2 2s^2 p^6 3s^1$
 - $1s^2 2s^2 p^2$
 - $1s^2$
 - $1s^2 2s^2 p^5$
- 3.- Clasificar los enlaces químicos que se formarían entre los siguientes pares de átomos como:
- 1) Iónico, ii) Covalente polar, iii) Covalente no polar

- | | |
|----------|-----------|
| a) Li, O | e) H, O |
| b) Br, I | f) Si, O |
| c) Mg, H | g) N, O |
| d) O, O | h) Sr, Fe |

4.- Al estudiar en Química las propiedades de los hidruros de los elementos halógenos (HF, HCl, HBr y HI) y de los anfígenos (H₂O, H₂S, H₂Se y H₂Te), se encuentra que:

- a) El HF es prácticamente un líquido a la temperatura ambiente y los otros tres HCl, HBr y HI son gases con puntos de ebullición muy por debajo de 0°C.
- b) El H₂O es un líquido que hierve a 100°C y los demás H₂S, H₂Se y H₂Te gases.

¿Sabría explicar por qué ocurre así?

5.- Decir si las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas:

- a) En el ánodo de una pila electroquímica tiene lugar la oxidación del reductor.
- b) El número de oxidación del cromo en K₂Cr₂O₇ es + 7
- c) La reacción $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ no es una reacción redox.
- d) El potencial que se pone de manifiesto entre un metal y sus iones en una semipila se llama potencial del electrodo.

6.- Completar y ajustar las reacciones de oxidación-reducción siguientes:

- a) $KMnO_4 + HBr + \dots \longrightarrow MnBr_2 + \dots$
- b) $Cl_2 + NaI \longrightarrow \dots$
- c) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + \dots$
- d) $CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CHO + \dots$
- e) $NaClO_3 + H_2S + \dots \longrightarrow H_2SO_4 + \dots$

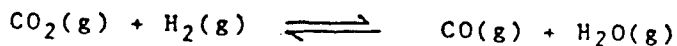
7.- De las siguientes especies químicas indique si es correcto el comportamiento indicado como ácidos o como bases, para sus disoluciones acuosas:

- a) cloruro amónico: ácido
- b) agua: neutro
- c) sulfato sódico: neutro
- d) óxido de sodio: básico
- e) cianuro sódico: básico

8.- Si tenemos una disolución acuosa de hidróxido de calcio 0'001M, podemos afirmar que su pH es igual a:

- a) 13
- b) 11
- c) 12
- d) 14
- e) ninguna de las anteriores.

9.- Considere la reacción en fase gas y en equilibrio de formación del gas de agua,



Como datos informativos debe saber que su constante de equilibrio para unos 400°C es 2,1 y que el calor de reacción es + 41,2 kJ mol⁻¹ (= +9,8 Kcal mol⁻¹). Conteste qué le ocurrirá a esta reacción si una vez alcanzado el equilibrio:

- a) Se incrementa la temperatura
- b) Se enfría
- c) Se aumenta la presión
- d) Se disminuye la presión
- e) Se añade más CO₂
- f) Se añade más CO.

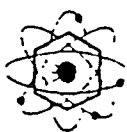
10.- ¿En qué se basa la Ley de Hess y cual es el resultado y aplicación práctica?

11.- La geometría que presentan las moléculas de agua, amoníaco, tetracloruro de carbono y la de los aniones sulfato y nitrato son, respectivamente:

- a) Lineal, angular, tetraédrica, triangular y tetraédrica
- b) Angular, piramidal, tetraédrica, tetraédrica y triangular
- c) Lineal, tetraédrica, tetraédrica, tetraédrica y piramidal
- d) Angular, tetraédrica, tetraédrica, tetraédrica y triangular

12.- Escriba la fórmula de todos los isómeros de fórmula empírica $C_3H_4Cl_2$, indicando si hay algún isómero geométrico.

-
-
-
-
-
-



Asociación Nacional de Químicos

Junio 1952
Vol. 2, No. 2
Buenos Aires

I OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

SEGUNDO EJERCICIO

PROBLEMAS

1.- El análisis elemental de una sustancia orgánica, que contiene bromo, se ha realizado en la forma siguiente:

- a) En la combustión completa de una muestra de 1,8806 g. se obtuvieron 0,8796 g. de dióxido de carbono y 0,3590 g. de agua.
- b) En la reacción con sosa, otra muestra de 1,5413 gr. pasa a formar bromuro sódico; este último una vez disuelto en agua fué precipitado con Nitrato de plata y se obtuvieron 3,0825 gr. de bromuro de plata.
- c) Además se sabe que la densidad del vapor de ésta sustancia es 93,1 veces mayor que la del hidrógeno.

Determinese la fórmula molecular de esta sustancia orgánica.

¿Cuál puede ser esta sustancia?

2.- A la temperatura de 400 °C, el amoníaco se encuentra disociado en un 40 % en N_2 y H_2 moleculares, cuando la presión total del sistema es de 934 atm. Calcular:

- a) La presión parcial de cada uno de los gases que constituyen la mezcla en equilibrio.

- b) El número de moles de cada uno, siendo la masa total de la mezcla 0'1 Kg.
- c) Volumen que ocupará la mezcla y
- d) Valor de la constante de equilibrio K_p , a dicha temperatura.

Datos: $R=0,0821 \text{ atm.l. K}^{-1} \text{ mol.}^{-1}$

- 3.- Una disolución de ácido benzoico en agua contiene 2 gr. de ácido en 300 ml. de disolución. Calcúlese:

- a) El pH de la disolución.
- b) El pH de la disolución resultante de añadir 1 gr. de benzoato sódico a 150 ml. de la disolución primitiva, considerando despreciable la variación de volumen.

Datos: $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$.

- 4.- Una mezcla de cloruro sódico y cloruro potásico puros pesa 0,439gr. Su disolución acuosa se hace reaccionar con nitrato de plata y se obtiene un precipitado, que una vez lavado y seco, pesó 0,906 gr. Calcúlese los contenidos de cloruro sódico y cloruro potásico en la mezcla y el porcentaje de estas sales en la misma mezcla.



Asociación Nacional de Químicos

Supuesto 1.
Ej. 24, 51, 32
Madrid-C

I OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

TERCER EJERCICIO

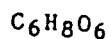
SUPUESTO PRACTICO 1

* VALORACIONES ACIDO-BASE

- Objetivos

Se trata de poner de manifiesto, mediante un experimento simulado, la aplicación práctica de conceptos como ACIDO, BASE, pH, INDICADORES DE NEUTRALIZACION, VALORACION (directa), PARES CONJUGADOS.

- Fórmula del ácido ascórbico (Vitamina C)



Es un ácido monoprótico

- Procedimiento

Se tritura en un mortero una pastilla de un medicamento que contiene 500 mg de ácido ascórbico.

Se disuelve el polvo obtenido en agua destilada y se vierte en un matraz aforado de 100 ml, lavándose bien el vaso con pequeñas cantidades de agua que se incorporan al matraz, y finalmente se enrasa con ayuda de una pipeta hasta la marca de dicho matraz.

Esta disolución, cuya concentración de ácido es ahora conocida, se vierte en un erlenmeyer de 250 ml y se le añade una gota de un indicador apropiado.

En una bureta de 50 ml se pone una disolución de hidróxido sódico-

CO 3N.

Con un pH-metro (cuyas características de utilización no es necesario detallar aquí) se mide el valor del pH de la disolución de Vitamina C, en el erlenmeyer, y se anotan los valores que registra este aparato al ir añadiendo, gota a gota y con agitación intensa, la disolución de la bureta sobre la del erlenmeyer.

Los valores obtenidos del pH de la disolución final, a diferentes volúmenes de sosa vertidos, son los siguientes:

<u>V (cm³) NaOH 3N</u>	<u>ph</u>	<u>V (cm³) NaOH 3N</u>	<u>pH</u>
0	2,9	8,5	5,8
1	3,3	9	10,1
2	3,7	9,5	10,6
3	3,9	10	10,7
4	4,1	10,5	11,0
5	4,3	11	11,3
6	4,5	12	11,3
7	4,8	13	11,4
7,5	5,0	14	11,5
8	5,3	15	11,6

Se da por concluida la experiencia cuando se observa que son ligeras las variaciones del pH de la disolución al aumentar el volumen de base añadido.

- Análisis de resultados

- 1) Debe calcularse la concentración de la disolución de ácido ascórbico empleada, a partir de los datos experimentales disponibles, expresándola en molaridad y normalidad.
- 2) Dibuje un esquema para la realización de la práctica.
- 3) Debe dibujarse (en papel milimetrado y a una escala apropiada) la curva de neutralización: pH frente a Volumen de base añadido.

- 4) Debe seleccionarse, a partir de la curva anterior, un indicador apropiado que señale con precisión -mediante su cambio de color- a qué volumen de base se ha alcanzado la neutralización.

Seleccione dicho indicador de entre los siguientes, cuyas variaciones de color (entre paréntesis) se producen en los intervalos de pH que se expresan. ¿Puede haber más de uno que sea útil en el caso que estudiamos?

heliantina: 3 - 4,2 (rojo - amarillo)
naranja de metilo: 3,1 - 4,5 (rojo - amarillo)
azul de bromotimol: 6 - 7,5 (amarillo - azul)
fenolftaleína: 8,2 - 10 (incoloro - rojo)
índigo: 11,6 - 14 (azul - amarillo)

- 5) Debe calcularse a qué volumen de hidróxido sódico añadido se produce la neutralización, teniendo en cuenta el volumen y concentración de la disolución ácida.
- 6) Conocido este volumen de base correspondiente a la neutralización (V_N), puede determinarse sobre la curva de neutralización el llamado punto de semi-equivalencia para este ácido débil que estamos estudiando. Dicho punto se localiza para el volumen mitad del de equivalencia (es decir, para $V_N/2$). La lectura del pH a este volumen indica directamente el valor del pK_a del ácido estudiado.

Determine el valor experimental del pK_a sobre la gráfica (= pH en el punto de semi-equivalencia).

- 7) Para justificar el resultado anterior puede recurrirse a un ejemplo análogo, pero más familiar que el de esta experiencia. Supongamos que se neutraliza una disolución de 50 ml de ácido acético (HAc) 0,1 N con otra de hidróxido sódico 0,1 N. Es inmediato el cálculo del volumen de sosa necesario para la neutralización (¿cuál será éste?).

Dividiendo por 2 este volumen tendremos el correspondiente a la semiequivalencia (¿cuál es su valor?).

A partir de la expresión de la constante de ionización del ácido acético, K_a , es claro que debemos llegar al resultado:
 $\text{pH} = \text{p}K_a$

Para ello, ¿qué relación deben tener los valores de las concentraciones de (Ac^-) y (HAc) ?

Compruébese que esto se cumple cuando se ha añadido justamente la mitad del volumen de base necesario para la neutralización (teniendo en cuenta el efecto de dilución, es decir, que el volumen de disolución va aumentando conforme se va añadiendo la disolución de sosa).

Supuesto Práctico 2

Determinación Electroquímica de las Masas equivalentes de los elementos metales Hierro, Cobre, Niquel, Cromo y Plata.

Método a seguir: Medir experimentalmente los depósitos catódicos de Fe, Cu, Ni, Cr y Ag sobre cátodos de los mismos metales, mediante electrolisis de disoluciones de FeSO_4 , CuSO_4 , NiSO_4 , CrCl_3 y AgNO_3 . Las cinco determinaciones se han de hacer de forma simultánea.

Se ha de hacer uso del volumen de gas hidrógeno desprendido en el cátodo de una célula de electrolisis (columbómetro), que funciona por electrolisis de una disolución diluida de H_2SO_4 , con el fin de determinar la cantidad de electricidad utilizada.

Objetivos:

- 1º Diseñar las células de electrolisis que se necesitan y la forma de montar los aparatos.
- 2º Tomado como referencia la masa equivalente del hidrógeno, deducir como dato de comparación el número de equivalentes de este elemento obtenidos en el experimento.
- 3º Determinar a continuación las masas equivalentes de los elementos indicados.
- 4º Utilizar estos resultados para calcular las masas atómicas de estos mismos elementos.

Fundamento: Recuerda que se define la masa equivalente de un elemento que se separa por electrolisis, como la cantidad del mismo que resulta del paso por la célula de un Faraday (F). El Faraday es la cantidad de carga de un número de electrones igual al de Avogadro ($N = 6,0220 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) de carga elemental unitaria ($1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (C = Coulomb)), o sea, $F = 96484 \text{ C mol}^{-1}$. En consecuencia, la masa equivalente de un elemento X, de masa atómica $M \text{ g mol}^{-1}$, que se maneje en forma de un compuesto iónico con iones X^z ($z > 0$ si es catión; $z < 0$ si es anión), ha de ser

$$M_{eq} = \frac{M}{|z|} \text{ g mol}^{-1}$$

¿Sabes explicar por qué? ¿Podrías justificar la Ley de Faraday?

Modo de operar: Para explicar la forma cómo deberías operar, contesta las preguntas siguientes:

- 1ª - ¿De qué partes debe constar cada célula?
- 2ª - ¿Cómo se debe montar la célula para obtener hidrógeno (o se el coulombímetro), cómo se debe recoger este gas y cómo medir el volumen desprendido?
- 3ª - ¿Es posible hacer las cinco determinaciones en un mismo experimento y cómo debe hacerse?
- 4ª - ¿Cómo se deben conectar las células?: a - En serie; b - En paralelo
- 5ª - ¿Qué tipo de corriente se debe utilizar?: a - Alternas; b - Continuas
- 6ª - Dibuja un esquema de los aparatos y circuitos

7º - ¿Por qué no es correcto ni exacto determinar la cantidad de electricidad utilizada, multiplicando la intensidad en A por el tiempo en seg. y se necesita el columbímetro?

¿Cómo medirías la intensidad? ¿Con qué aparato?

Resultados: Si se hubiese hecho realmente estos experimentos y hubieses operado de forma correcta, los resultados obtenidos serían como los siguientes:

a - Tiempo de duración del experimento (paso de corrientes); 25 min

b - Volumen de gas hidrógeno desprendido en el cátodo del columbímetro:

37,6 cm³ medido a 18°C y 755 mmHg

(Este volumen es ya el valor corregido, teniendo en cuenta que se refiere a gas seco, esto es, eliminada la presión de vapor de agua, arrastrado por el gas al desprenderse)

c - Peso de los catodos metálicos secos antes y después de la electrolisis:

<u>Para el metal:</u>	<u>Antes</u>	<u>Después</u>
Hierro	1,6275 g	1,7142 g
Cobre	1,4863	1,5853
Niquel	1,7891	1,8802
Cromo	1,3745	1,4288
Plata	1,2216	1,5582

(Todas las pesadas se han hecho en una balanza analítica que aprecia 0,0001 g)

¿Por qué se advierte que en todos los casos el peso del cátodo ha aumentado?

Interpretación de los resultados: Con los resultados obtenidos debe procederse a calcular:

- 1º - a) El número de equivalentes de hidrógeno desprendidos
b) El número de moles a qué corresponden.
- 2º - Las masas equivalentes de los cinco metales.
- 3º - Las masas atómicas de los cinco metales.
- 4º - Las cantidades de electricidad que han circulado por cada una y por todas las células de electrolisis, incluido el coulombímetro.
- 5º - La intensidad media de la corriente que ha circulado

Ultima cuestión a que debe responderse:

Dado que las masas atómicas de los cinco elementos y de todos los demás figuran en tablas que aparecen en todos los libros de Química y que, sin duda, has podido consultar sin dificultad, con lo que podías haber calculado directamente las masas equivalentes con sólo dividir la masa atómica de cada uno, por la carga de el correspondiente ión, ¿qué razón tiene el experimento en el que te has enfrentado como supuesto, pero que pueda ser del todo real para determinar los equivalentes, experimento que se ha realizado "de verdad" en mas de una ocasión?

Realización de los Cálculos: