

XVIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Luarca (Asturias) 15-18 de Abril de 2005



Asociación Nacional de
Químicos de España



Ayuntamiento de Luarca



UNIVERSIDAD DE OVIEDO



INSTRUCCIONES

Sólo hay una respuesta correcta por cada pregunta.

Cada respuesta correcta se valorará con un punto y cada respuesta incorrecta restará 0,20 puntos.

La duración de la prueba será de 2 horas.

Conteste en la HOJA DE RESPUESTAS.

1. Cuando se calienta hasta sequedad una muestra de 15,0 g de sulfato de cobre hidratado, la masa resultante es de 9,59 g. El porcentaje de agua en el cristal hidratado, expresado con el número correcto de cifras significativas es:

- A. 36,1 %
- B. 36 %
- C. 63,3 %
- D. 63 %
- E. 45 %

2. Una disolución acuosa de ácido sulfúrico del 34,5 % de riqueza en masa tiene una densidad de 1,26 g/mL. ¿Cuántos gramos de ácido sulfúrico se necesitan para obtener 3,22 L de esta disolución?

- A. $1,20 \times 10^5$ g
- B. 882 g
- C. 135 g
- D. $1,40 \times 10^3$ g
- E. $1,4 \times 10^5$ g

3. Una disolución de anticongelante consiste en una mezcla de 39,0 % de etanol–61 % de agua, en volumen y tiene una densidad de 0,937 g/mL. ¿Cuál es el volumen de etanol, expresado en litros, presente en 1 kg de anticongelante?

- A. 0,37 L
- B. 0,94 L
- C. 0,65 L
- D. 0,42 L
- E. 0,39 L

4. ¿Cuál es la notación adecuada para un ion que contiene 35 protones, 36 electrones y 45 neutrones?

- A. ${}_{35}^{45}\text{Br}^{+1}$
- B. ${}_{35}^{80}\text{Br}^{-1}$
- C. ${}_{45}^{80}\text{Br}^{+1}$
- D. ${}_{35}^{45}\text{Br}^{-1}$
- E. ${}_{36}^{45}\text{Br}^{-1}$

5. La masa atómica del carbono natural es 12,011 uma y la masa del ^{13}C es 13,00335 uma. ¿Cuál es la abundancia relativa natural del ^{13}C ?

- A. 0,011 %
- B. 0,91 %
- C. 23 %
- D. 1,1 %
- E. 2,2 %

6. La combustión completa de una mezcla de 4,10 g que contiene solamente propano (C_3H_8) y pentano (C_5H_{12}) produjo 12,42 g de CO_2 y 6,35 g de H_2O . ¿Cuál es el porcentaje de propano, en masa, en esta muestra?

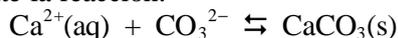
- A. 4,50 %
- B. 37,5 %
- C. 50,0 %
- D. 30,0 %
- E. 80,0 %

7. Se calienta una barra de cobre de pureza electrolítica que pesa 3,178 g en una corriente de oxígeno hasta que se convierte en un óxido negro. El polvo negro resultante pesa 3,978 g. La fórmula de este óxido es:

- A. CuO_2
- B. Cu_2O_3
- C. CuO_3
- D. Cu_2O
- E. CuO

Masas atómicas: O = 16; Cu = 63,5

8. Cuando la dureza del agua se debe al ion calcio, el proceso de “ablandamiento” puede representarse mediante la reacción:



¿Cuál es la masa de carbonato sódico necesaria para eliminar prácticamente todo el ion calcio presente en 750 mL de una disolución que contiene 86 mg de Ca^{2+} por litro?

- A. 171 mg
- B. 65 mg
- C. 57 mg
- D. 41 mg
- E. 35 mg

Masas atómicas: C = 12; Ca = 40; Na = 23

9. ¿Qué masa de MgCl_2 , expresada en gramos, debe añadirse a 250 mL de una disolución de MgCl_2 0,25 M para obtener una nueva disolución 0,40 M?

- A. 9,5 g
- B. 6,0 g
- C. 2,2 g
- D. 3,6 g
- E. 19 g

Masas atómicas: Mg = 24,3; Cl = 35,5

10. ¿Cuál de las siguientes reacciones es una reacción de desproporción?

- A. $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$
- B. $\text{S} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+$
- C. $\text{HOCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OCl}^-$
- D. $3\text{S}^{2-} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 10\text{OH}^-$
- E. $\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$

11. ¿Cuál de las siguientes disoluciones es peor conductor eléctrico?

- A. K_2SO_4 0,5 M
- B. CaCl_2 0,5 M
- C. HF 0,5 M
- D. CH_3OH 0,5 M
- E. NH_3 0,5 M

12. Se disolvió una muestra de óxido de magnesio en 50,0 mL de ácido clorhídrico 0,183 M y el exceso de ácido se valoró con fenolftaleína hasta el punto final, con 13,4 mL de hidróxido sódico 0,105 M. ¿Cuál es la masa de la muestra de óxido de magnesio?

- A. 209 mg
- B. 184 mg
- C. 156 mg
- D. 104 mg
- E. 77,8 mg

Masa atómica: Mg = 24,3

13. Complete la ecuación química e indique si se forma un precipitado.



- A. NaCl(s) + NO₃⁻ + K⁺
- B. NaNO₃(s) + K⁺ + Cl⁻
- C. KCl(s) + Na⁺ + NO₃⁻
- D. KNO₃(s) + Na⁺ + Cl⁻
- E. No hay reacción.

14. A 27 °C y 750 Torr, dos muestras de gas metano (CH₄) y oxígeno, de 16 g cada una, tendrán las mismas:

- A. Velocidades moleculares medias.
- B. Energías cinéticas moleculares medias.
- C. Número de partículas gaseosas.
- D. Volúmenes gaseosos.
- E. Velocidades de efusión medias.

15. Calcule la velocidad cuadrática media, en m/s, para las moléculas de H₂(g) a 30 °C.

- A. $6,09 \times 10^2$ m/s
 - B. $5,26 \times 10^3$ m/s
 - C. $6,13 \times 10^1$ m/s
 - D. $1,94 \times 10^3$ m/s
 - E. $2,74 \times 10^3$ m/s
- R = 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹

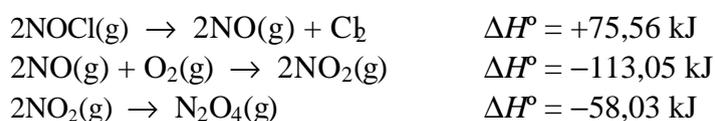
16. ¿Cuál es la razón de las velocidades de difusión del Cl₂ y O₂? Razón Cl₂ : O₂

- A. 0,45
- B. 069
- C. 0,47
- D. 1,5
- E. 0,67

17. La combustión de 90,0 g de ácido oxálico C₂H₂O₄(s), en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es 4,60 kJ/°C, produce un aumento de la temperatura desde 25,0 °C hasta 79,6 °C. El calor de combustión del ácido oxálico es:

- A. -21,2 kJ/mol
- B. -54,6 kJ/mol
- C. -126 kJ/mol
- D. -211 kJ/mol
- E. -251 kJ/mol

18. A partir de los siguientes valores de entalpías estándar de reacción:



Calcule ΔH° de la reacción: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$, expresada en kJ.

- A. +246,65
- B. -95,52
- C. -246,65
- D. +95,52
- E. Ninguno de estos valores.

19. La entalpía estándar de formación del agua líquida es $-285,8$ kJ/mol. ¿Cuál es la energía necesaria expresada como cambio de entalpía estándar, para producir 3,5 L de oxígeno gas, medidos a $22,5$ °C y 0,60 atm, por electrólisis del agua?

- A. 24,8 kJ
- B. 49,5 kJ
- C. 58,0 kJ
- D. 89,3 kJ
- E. 138 kJ

Dato: $R = 0,082$ atm L/K mol

20. Una señal de televisión tiene una longitud de onda de 10,0 km. ¿Cuál es su frecuencia en kilohertzios?

- A. 30,0
- B. $3,00 \times 10^4$
- C. $3,00 \times 10^7$
- D. $3,33 \times 10^{-7}$
- E. $3,33 \times 10^{-2}$

Velocidad de la luz = $2,9979 \times 10^8$ m/s

21. Un detector de radiación expuesto a la luz solar detecta la energía recibida por segundo en una determinada área. Si este detector tiene una lectura de $0,430$ cal $\text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$, ¿cuántos fotones de luz solar están incidiendo por cada cm^2 en un minuto? Suponga que la longitud de onda media de la luz solar es 470 nm. Datos: $4,184$ J = 1 cal; $h = 6,6262 \times 10^{-34}$ J s

- A. $2,02 \times 10^7$
- B. $8,46 \times 10^7$
- C. $4,26 \times 10^{18}$
- D. $1,02 \times 10^{27}$
- E. $4,25 \times 10^{27}$

22. La carga nuclear efectiva del sodio es:

- A. <11, >10
- B. <10, >9
- C. <2, >1
- D. <1, >0
- E. 0

23. ¿Cuál de las siguientes configuraciones electrónicas representa la del estado fundamental del Fe(III), sabiendo que $Z(\text{Fe}) = 26$?

- A. $[\text{Ar}] 3d^5$
- B. $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$
- C. $[\text{Ar}] 4s^1 3d^4$
- D. $[\text{Ar}] 4s^2 4p^3$
- E. $[\text{Ar}] 4p^5$

24. ¿Cuál de las siguientes especies isoelectrónicas tiene mayor radio?

- A. Ne
- B. F^-
- C. Mg^{2+}
- D. Na^+
- E. O^{2-}

25. A partir de las energías de enlace, C=O (707), O=O (498), H-O (464) y C-H (414) en kJ/mol, calcule ΔH° (kJ/mol) para la siguiente reacción: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- A. +618
B. +259
C. -519
D. -618
E. -259
26. ¿Cuál de los siguientes compuestos se representa por un conjunto de estructuras resonantes?
- A. NaCl
B. Ca(OH)₂
C. CH₄
D. I₂
E. SO₂
27. Una muestra de 0,90 g de agua líquida se introduce en un matraz de 2,00 L previamente evacuado, después se cierra y se calienta hasta 37 °C. ¿Qué porcentaje de agua, en masa, permanece en fase líquida? La presión de vapor del agua a 37 °C es 48,2 Torr.
- A. 10 %
B. 18 %
C. 82 %
D. 90 %
E. 0 %
28. Un líquido tiene un calor de vaporización molar de 22,7 kJ/mol y su punto de ebullición normal es 459 K. ¿Cuál es la presión de vapor, en mmHg, a 70 °C? Dato: R = 8,314 J/K mol
- A. 102
B. 7,48
C. 56,8
D. 742
E. 580
29. En una reacción de segundo orden se puede afirmar:
- a. La suma de los exponentes en la ley de velocidad es igual a dos.
b. Al menos uno de los exponentes en la ley de velocidad es igual a dos.
c. La vida media no es constante.
d. La vida media es constante.
e. La constante k puede expresarse en $\text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$ o $\text{M}^{-2} \text{min}^{-1}$
- A. a y d
B. b y d
C. a, c y e
D. a y c
E. b y c
30. La reacción: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ es de segundo orden en A y de orden cero en B, y el valor de k es $0,012 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$. ¿Cuál es la velocidad de esta reacción cuando $[\text{A}] = 0,125 \text{ M}$ y $[\text{B}] = 0,435 \text{ M}$?
- A. $5 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$
B. $3,4 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$
C. $1,3 \text{ M min}^{-1}$
D. $1,9 \times 10^{-4} \text{ M min}^{-1}$
E. $1,5 \times 10^{-3} \text{ M min}^{-1}$

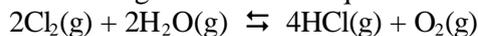
31. Para la siguiente reacción:



Si la concentración inicial de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 0,040 \text{ M}$ y la concentración inicial de $\text{NO}_2(\text{g})$ es 0 M , ¿cuál es la concentración de equilibrio de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$?

- A. $1,7 \times 10^{-2} \text{ M}$
- B. $3,3 \times 10^{-2} \text{ M}$
- C. $9,4 \times 10^{-3} \text{ M}$
- D. $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$
- E. $2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

32. Considere la siguiente reacción química en equilibrio:



Este equilibrio puede desplazarse hacia la derecha por:

- A. Eliminación de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ de la mezcla.
- B. Adición de más $\text{O}_2(\text{g})$ a la mezcla.
- C. Adición de $\text{Ne}(\text{g})$ a la mezcla.
- D. Disminución del volumen de la mezcla.
- E. **Aumento del volumen de la mezcla.**

33. El ácido hipocloroso (HOCl) tiene una constante de ionización de $3,2 \times 10^{-8}$. ¿Cuál es el porcentaje de ionización en disoluciones $1,0 \text{ M}$ y $0,10 \text{ M}$, respectivamente?

- A. **0,018 % y 0,056 %**
- B. 0,032 % y 0,0032 %
- C. 0,56 % y 0,18 %
- D. 0,56 % en ambas.
- E. 0,32 % en ambas.

34. ¿En cuál de los siguientes casos el agua actúa como una base de Lewis pero no como una base según la definición de Brønsted-Lowry?

- A. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HF}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$
- B. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CN}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq})$
- C. **$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^{2+}(\text{aq})$**
- D. $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) \rightarrow 2\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$
- E. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ [electrólisis] $\rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

35. Se preparan 500 mL de disolución reguladora disolviendo $2,16 \text{ g}$ de benzoato sódico ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$) en el volumen suficiente de ácido benzoico $0,033 \text{ M}$. K_a para el ácido benzoico es $6,3 \times 10^{-5}$

El pH es:

- A. **4,16**
- B. 4,37
- C. 4,64
- D. 5,77
- E. 6,30

Masa atómica: $\text{Na} = 23$

36. En la valoración de $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$ con $\text{NaOH}(\text{aq})$, indique si la disolución en el punto de equivalencia es ácida, básica o neutra y porqué.

- A. Básica por el exceso de OH^-
- B. Ácida por la hidrólisis del ion HCO_3^-
- C. Ácida por la hidrólisis del Na^+
- D. Neutra porque se forma una sal de ácido fuerte y base fuerte.
- E. **Básica por la hidrólisis del CO_3^{2-}**

37. El producto de solubilidad del hidróxido de hierro (III) a 22 °C es $6,0 \times 10^{-38}$. ¿Qué masa de este compuesto se disolverá en 100 mL de hidróxido de sodio 0,20 M, suponiendo que no hay formación de complejos?

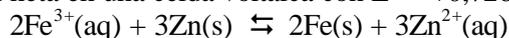
- A. 6×10^{-39} g
- B. 7×10^{-37} g
- C. 8×10^{-35} g
- D. 9×10^{-35} g
- E. 1×10^{-30} g

Masa atómica: Fe = 55,8

38. Calcule la temperatura a la que la K_{eq} para una reacción es $1,04 \times 10^3$ y los valores de $\Delta H^\circ = -83,2$ kJ/mol y $\Delta S^\circ = -246$ J/mol K

- A. 0,274 K
- B. 307 K
- C. 0,307 K
- D. 274 K
- E. No puede determinarse sin ΔG°

39. La reacción neta en una celda voltaica con $E^\circ = +0,726$ V es:



El valor de ΔG° para esta reacción es:

- A. -210 kJ
- B. -140 kJ
- C. -700 kJ
- D. -463 kJ
- E. -420 kJ

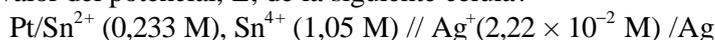
Dato: F = 96485 C

40. Dos celdas que contienen disoluciones de AgNO_3 y CuSO_4 , respectivamente, se conectan en serie y se electroizan. El cátodo en la celda de AgNO_3 aumentó su peso en 1,078 g. Cuánto aumentó el cátodo en la otra celda?

- A. 0,127 g
- B. 0,6354 g
- C. 3,177 g
- D. 0,318 g
- E. Ninguno de estos valores.

Masa atómica: Ag = 107,8; Cu = 63,5

41. ¿Cuál es el valor del potencial, E , de la siguiente célula?



- A. 0,763 V
- B. 0,529 V
- C. 0,412 V
- D. 0,680 V
- E. 0,578 V

$E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,154$ V; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,799$ V

42. Una disolución blanqueadora puede prepararse haciendo burbujear cloro gas a través de una disolución de hidróxido de sodio:



El cloro necesario puede obtenerse por electrólisis de cloruro sódico fundido. ¿Qué volumen de disolución de hipoclorito 0,30 M podría prepararse a partir del cloro obtenido por electrólisis si se utiliza una corriente de 3,0 amperios durante 25 minutos?

- A. 78 mL
- B. 63 mL
- C. 40 mL
- D. 31 mL
- E. 26 mL

Masas atómicas: Na = 23; Cl = 35,5

43. De las siguientes proposiciones, referentes a los elementos del grupo de los halógenos, se puede afirmar que:

- A. Tienen energías de ionización relativamente pequeñas.
- B. Sus puntos de fusión son muy bajos y aumentan de forma regular al descender en el grupo.
- C. Todos los halógenos pueden formar compuestos en los que actúan con números de oxidación: -1 , $+1$, $+3$, $+5$, $+7$
- D. Todos los halógenos se comportan como oxidantes muy fuertes.
- E. Todos los halógenos se comportan como reductores muy fuertes.

44. De las siguientes proposiciones, referentes al grupo de los metales alcalinotérreos, se puede afirmar que:

- A. Todos forman con facilidad cationes de carga variada, M^+ , M^{2+} , M^{3+} , que existen en disolución acuosa de muchos compuestos iónicos.
- B. Los iones Mg^{2+} tienen un gran poder reductor que se utiliza en la protección catódica del hierro.
- C. El berilio es el que tiene mayor facilidad para formar cationes M^{2+} .
- D. Los potenciales normales de reducción son grandes y negativos por lo que se comportan como agentes reductores.
- E. Todos reaccionan violentamente con el agua a temperatura ordinaria.

45. ¿Cuántos isómeros estructurales diferentes tiene el compuesto diclorobutano?

- A. 6
- B. 9
- C. 4
- D. 5
- E. Ninguno de estos.

XVIII OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Luarca (Asturias) 15-18 de Abril de 2005



Asociación
Nacional de



Ayuntamiento de



UNIVERSIDAD DE OVIEDO



Problema 1

El ácido láctico es un ácido monocarboxílico alifático constituido por carbono, hidrógeno y oxígeno, con una función alcohol en su estructura y que presenta isomería óptica. Al quemar completamente 8 g del mencionado ácido se producen 11,7 g de dióxido de carbono y 4,8 g de agua. Si la misma cantidad de ácido se vaporiza a 150 °C en un recipiente de 300 ml, en el que se ha hecho el vacío, la presión ejercida es de 7810 mmHg.

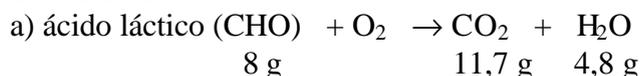
- Calcular las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico (**1,5 puntos**).
- Ajustar la reacción de combustión (**1 punto**).
- Escribir su fórmula estructural desarrollada (**1 punto**).
- Indicar razonadamente la hibridación y los tipos de enlace (σ y π) que se presentan en cada uno de los átomos de carbono (**3 puntos**).
- Calcular el grado de disociación α (**2 puntos**) y el valor de la constante de disociación (**1,5 puntos**) cuando se disuelven 0,6257 g ácido láctico (sólido puro) hasta un volumen total de disolución de 100 ml. Como dato adicional se utiliza un pH-metro que da una lectura de pH= 2,14.

Datos

masas atómicas: H= 1; C= 12, O= 16

R= 0,082 atm.l/K.mol

SOLUCIÓN:



$$11,7\text{g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44\text{g CO}_2} \times \frac{1 \text{ at - g C}}{1 \text{ mol CO}_2} = 0,266 \text{ at - g C} \times \frac{12\text{g}}{1 \text{ at - g C}} = 3,192 \text{ g C}$$

en la molécula inicial

¡Error! Vínculo no válido. Todo el "C" del ácido láctico se transforma en "CO₂"

$$4,8\text{g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18\text{g H}_2\text{O}} \times \frac{2 \text{ at - g H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = 0,533 \text{ at - g H} \times \frac{1\text{g}}{1 \text{ at - g H}} = 0,533 \text{ g H}$$

en la molécula inicial

¡Error! Vínculo no válido. Todo el "H" del ácido láctico se transforma en "H₂O"

$$3,192 \text{ g} + 0,533 \text{ g} = 3,725 \text{ g del ácido láctico que se corresponden a los át. de "C" e "H"$$

Entonces los correspondientes al "O"

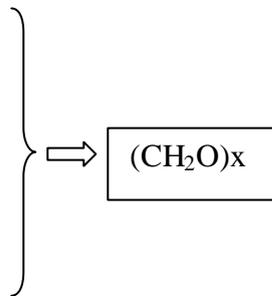
$$8 \text{ g} - 3,725 \text{ g} = 4,275 \text{ g} \times \frac{1 \text{ at - g O}}{16 \text{ g}} = 0,267 \text{ at - g O}$$

- Fórmula empírica

¡Error! Vínculo no válido.

$$\text{H} : \frac{0,533}{0,266} = 2,004$$

¡Error! Vínculo no válido.



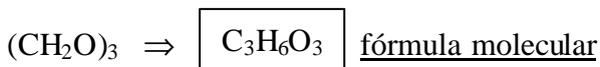
- Fórmula molecular

$$\begin{aligned} 8 \text{ g ác. Láctico}; & \quad T = 150 \text{ °C} + 273 = 423 \text{ K} \\ & \quad V = 300 \text{ mL} = 0,3 \text{ L} \\ & \quad P = 7810 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ at}}{760 \text{ mm Hg}} = 10,276 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$PV = nRT; \quad n = \frac{PV}{RT} = \frac{10,276 \text{ atm} \times 0,3 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} \times 423 \text{ K}} = 0,089 \text{ mol}$$

$$\text{Es decir: } \begin{array}{l} 8 \text{ g ác. láctico} \text{ — } 0,089 \text{ mol} \\ y \text{ — } 1 \text{ mol} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} y = 90 \text{ g/mol} \end{array} \right.$$

$$(\text{CH}_2\text{O})_n \quad (1 \times 12 + 2 \times 1 + 1 \times 16)n = 90; \quad 30n = 90; \quad n = 90/30 = 3$$



b) Ajuste combustión

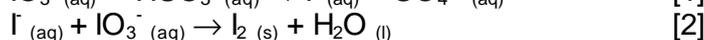
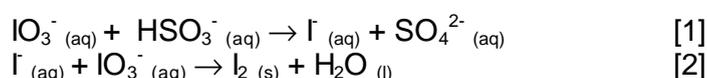
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,14; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,14} = \text{C.a} = 6,92 \cdot 10^{-2} \text{ a}$$

$$a = \frac{10^{-2,14}}{6,92 \cdot 10^{-2}} = \frac{7,24 \cdot 10^{-3}}{6,92 \cdot 10^{-2}} = 0,105$$

$$K_d = \frac{6,92 \cdot 10^{-2} \times 0,105^2}{1 - 0,105} = \frac{7,58 \cdot 10^{-4}}{0,895} = 8,47 \cdot 10^{-4}$$

Problema 2

El NaIO_3 puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:



Una muestra de 10 mL de disolución de NaIO_3 cuya densidad es 10 g/L se trata con una cantidad estequiométrica de $\text{NaHSO}_3 \text{ (s)}$. A continuación se añade a la mezcla de la reacción anterior otra cantidad estequiométrica de $\text{NaIO}_3 \text{ (aq)}$ para producir la segunda reacción. Se pide:

- Ajustar las dos reacciones redox. (2 puntos)
- El potencial estándar de la reacción [2] indicando qué especie se reduce y cuál se oxida. (2 puntos)
- La masa de $\text{NaHSO}_3 \text{ (s)}$ que hace falta añadir en la primera etapa. (1 punto)
- El volumen de disolución de NaIO_3 que es necesario añadir en la segunda etapa. (1 punto)
- Razonar si en la segunda reacción la entropía aumenta o disminuye. (1 punto)
- Calcular ΔG° de la reacción [2] indicando el significado de esta variable. (2 puntos)
- Calcular ΔG°_f de la especie IO_3^- en KJ/mol. (1 punto)

Datos:

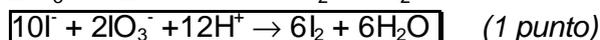
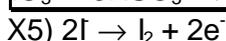
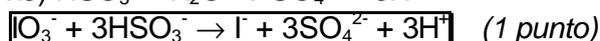
Masas moleculares: H = 1, O = 16, Na = 23, S = 32, I = 127.

$E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1,2 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$.

$F = 96500 \text{ C/mol}$.

$\Delta G^\circ_f \text{ I}^- \text{ (aq)} = -51,57 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G^\circ_f \text{ H}_2\text{O} \text{ (l)} = -237,1 \text{ kJ/mol}$.

SOLUCIÓN



$$\text{b) } E^\circ = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}} = 1,2 - 0,535 = 0,665 \text{ V} \quad (1 \text{ punto})$$

El yodato se reduce y el yoduro se oxida. (1 punto)

c)

$$0,010 \text{ L NaIO}_3 \times \frac{10 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol NaIO}_3}{198 \text{ g NaIO}_3} \times \frac{3 \text{ mol NaHSO}_3}{1 \text{ mol NaIO}_3} \times \frac{104 \text{ g NaHSO}_3}{1 \text{ mol NaHSO}_3} = 0,16 \text{ g NaHSO}_3$$

(1 punto)

d)

$$0,010 \text{ L NaIO}_3 \times \frac{10 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol NaIO}_3}{198 \text{ g NaIO}_3} \times \frac{1 \text{ mol I}^-}{1 \text{ mol NaIO}_3} \times \frac{2 \text{ mol NaIO}_3}{10 \text{ mol I}^-} \times \frac{198 \text{ g NaIO}_3}{1 \text{ mol NaIO}_3} \times \frac{1000 \text{ mL}}{10 \text{ g NaIO}_3} =$$

(1 punto)

e) La entropía disminuye ya que se produce una especie sólida. (1 punto)

$$f) \Delta G^0 = -nFE^0 = -10 \text{ mol} \times 96500 \text{ C/mol} \times 0,665 \text{ V} = 641725 \text{ J} = 641,7 \text{ kJ} \quad (2 \text{ punto})$$

$$g) \Delta G^0 = \Delta G^{\text{of}} \text{H}_2\text{O}_{(l)} - (\Delta G^{\text{of}} \text{I}_{(aq)} + \Delta G^{\text{of}} \text{IO}_3^{- (aq)})$$
$$641,7 \text{ kJ} = 6 \text{ mol} \times (-237,1 \text{ kJ/mol}) - 10 \text{ mol} \times (-51,57 \text{ kJ/mol}) - 2 \text{ mol} \times \Delta G^{\text{of}} \text{IO}_3^{- (aq)}$$
$$\Delta G^{\text{of}} \text{IO}_3^{- (aq)} = -774,3 \text{ kJ/mol} \quad (1 \text{ punto})$$

PROBLEMA 3º

El SO_3 (g) se disocia a 127°C mediante un proceso endotérmico, en SO_2 (g) y O_2 (g), estableciéndose un equilibrio. En un recipiente de 20 litros a 127°C se introducen 4 moles de SO_3 produciéndose una disociación del 30%. Se pide:

- Las concentraciones molares de cada gas en el equilibrio (1 puntos).
- La presión total y parcial de cada gas (1,5 puntos).
- Las constantes K_C y K_P a 127°C (1 punto).
- Si estando la mezcla en equilibrio se reduce el volumen del sistema hasta un tercio de su valor inicial (sin que resulte afectada la temperatura), ¿ Qué concentración le corresponderá a cada una de las especies en el nuevo equilibrio ¿ (1 punto)
- Razonar que condición debe cumplir la temperatura para que la reacción de disociación tenga lugar de forma espontánea (2,5 puntos).
- Deducir el orden de reacción a partir de los siguientes datos (2 puntos):
 - Si la concentración de SO_3 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_2 y O_2) la velocidad de reacción disminuye a la mitad.
 - Si la concentración de SO_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y O_2) la velocidad de reacción aumenta cuatro veces.
 - Si la concentración de O_2 aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de SO_3 y SO_2) la velocidad de reacción no cambia.
- Dibuje las estructuras de Lewis de los óxidos de azufre, indicando y justificando la geometría molecular de cada uno de ellos. (1 punto)

Datos.

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

SOLUCIÓN

$$a) [\text{SO}_3] = \frac{4 \text{ mol SO}_3 \times 0,70}{20 \text{ L}} = 0,14 \text{ M (0,5 puntos)}$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{4 \text{ mol SO}_2 \times 0,30}{20 \text{ L}} = 0,06 \text{ M (0,5 puntos)}$$

$$[\text{O}_2] = \frac{4 \text{ mol SO}_3 \times 0,30 \times 0,5}{20 \text{ L}} = 0,03 \text{ M (0,5 puntos)}$$

$$b) PV = nRT$$

$$P \times 20 \text{ L} = (2,8 + 1,2 + 0,6) \text{ mol} \times 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (127 + 273) \text{ K}$$

$$P = 7,54 \text{ atm (0,5 puntos)}$$

$$?_{\text{SO}_3} = \frac{2,8}{2,8 + 1,2 + 0,6} = 0,61 \Rightarrow P_{\text{SO}_3} = 0,61 \times 7,54 \text{ atm} = 4,59 \text{ atm (0,5 puntos)}$$

$$?_{\text{SO}_2} = \frac{1,2}{2,8 + 1,2 + 0,6} = 0,26 \Rightarrow P_{\text{SO}_2} = 0,26 \times 7,54 \text{ atm} = 1,97 \text{ atm (0,5 puntos)}$$

$$?_{\text{O}_2} = \frac{0,6}{2,8 + 1,2 + 0,6} = 0,13 \Rightarrow P_{\text{O}_2} = 0,13 \times 7,54 \text{ atm} = 0,98 \text{ atm (0,5 puntos)}$$

$$c) 2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$$

$$K_C = \frac{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}{[\text{SO}_3]^2} = \frac{(0,06)^2 \cdot 0,03}{(0,14)^2} = 5,51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (0,5 puntos)}$$

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2} = \frac{(1,97)^2 \cdot 0,98}{(4,59)^2} = 0,18 \text{ atm (0,5 puntos)}$$

$$d) ?G = ?H - T?S$$

La reacción de disociación será espontánea cuando ΔG sea negativo. (0,5 puntos)

Como la reacción es endotérmica $\Delta H > 0$. (0,5 puntos) Además como el número de moles gaseosos aumenta ($\Delta n > 0$) la entropía del sistema aumenta y por lo tanto $\Delta S > 0$.

(0,5 puntos) Luego para que el proceso sea espontáneo:

$$?H - T?S < 0$$

Despejando T y teniendo en cuenta el signo de la variación de entalpía y entropía:

$$T?S > ?H \Rightarrow T > \frac{?H}{?S} \text{ (1 punto)}$$

$$e) v = K[\text{SO}_3]^x [\text{SO}_2]^y [\text{O}_2]^z$$

Primer caso:

$$\left. \begin{aligned} v &= K'[\text{SO}_3]^x \\ 0,5v &= K'(4[\text{SO}_3])^x \end{aligned} \right\} \Rightarrow x = -0,5 \text{ (1 punto)}$$

Segundo caso:

$$\left. \begin{aligned} v &= K'[\text{SO}_2]^y \\ 4v &= K'(4[\text{SO}_2])^y \end{aligned} \right\} \Rightarrow y = 1 \text{ (0,5 puntos)}$$

Tercer caso:

$$\left. \begin{aligned} v &= K'[\text{O}_2]^z \\ v &= K'(4[\text{O}_2])^z \end{aligned} \right\} \Rightarrow z = 0 \text{ (0,5 puntos)}$$

Luego:

$$v = K[\text{SO}_3]^{-0,5} [\text{SO}_2]$$

y el orden de reacción es 0,5. (1 punto)

Problema 4

En 1959 el bioquímico español Severo Ochoa (1905-1993), recibió el premio Nobel de Fisiología y Medicina por su contribución al desciframiento del código genético.

A. El código genético se puede equiparar a un diccionario molecular que establece una equivalencia entre los nucleótidos del ARN y los aminoácidos que componen las proteínas. Es un código universal que está organizado en tripletes o codones, de forma que cada aminoácido está codificado por tres nucleótidos. Teniendo en cuenta que existen 4 nucleótidos diferentes (adenina, A; citosina, C; guanina, G y uracilo, U) y que su combinación en grupos de 3 genera 64 tripletes diferentes que codifican 20 aminoácidos, el código genético está degenerado: un mismo aminoácido puede estar codificado por más de un triplete.

Supongamos que en un planeta de nuestra galaxia se han encontrado proteínas que contienen 216 aminoácidos diferentes, que los ácidos nucleicos están formados por 5 nucleótidos diferentes y que el código genético está organizado en tripletes. ¿Bastará con 5 nucleótidos diferentes para codificar los 216 aminoácidos?

B. Severo Ochoa descubrió el enzima ARN polimerasa (llamada inicialmente polinucleótido fosforilasa), que cataliza la síntesis de ARN, molécula intermediaria entre el ADN y las proteínas.
Dado el siguiente fragmento de ADN:

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

b1) Deducir la secuencia de ribonucleótidos del ARN mensajero (ARNm) que se obtiene de cada una de las hebras de ADN, teniendo en cuenta que la síntesis de ARNm se produce en la dirección 5'→3' y que el apareamiento de bases es A→U, T→A y C↔G.

b2) A partir de las secuencias de ARNm obtenidas en el apartado anterior y utilizando el código genético, escribir la secuencia de aminoácidos de los polipéptidos que se obtienen, teniendo en cuenta que el proceso de traducción se produce en la dirección 5'→3', que al extremo 5' le corresponde el extremo amino terminal (-NH₂) y al 3', el carboxi terminal (-COOH).

b3) En la síntesis del ARNm, una de las hebras de ADN actúa como molde y se transcribe (hebra codificadora), mientras que la otra actúa como hebra estabilizadora. Sabiendo que la secuencia de ADN propuesta se traduce a un polipéptido de 6 aminoácidos, escribir el polipéptido correcto e indicar cuál es la hebra de ADN que se transcribe

Código genético

Primera base	Segunda base	Tercera base			
		U	C	A	G
U	U	Phe	Phe	Leu	Leu
	C	Ser	Ser	Ser	Ser
	A	Tyr	Tyr	STOP	STOP
	G	Cys	Cys	STOP	Trp
C	U	Leu	Leu	Leu	Leu
	C	Pro	Pro	Pro	Pro
	A	His	His	Gln	Gln
	G	Arg	Arg	Arg	Arg
A	U	Ile	Ile	Ile	Met
	C	Thr	Thr	Thr	Thr
	A	Asn	Asn	Lys	Lys
	G	Ser	Ser	Arg	Arg
G	U	Val	Val	Val	Val
	C	Ala	Ala	Ala	Ala
	A	Asp	Asp	Glu	Glu
	G	Gly	Gly	Gly	Gly

Codón iniciación: AUG

Codones finalización: UAA, UAG, UGA

Códigos aminoácidos:

Phe: fenilalanina; Leu: leucina; Ser: serina; Tyr: tirosina; Cys: cisteína; Trp: triptófano; Pro: prolina; His: histidina; Gln: glutamina; Arg: arginina; Ile: isoleucina; Met: metionina; Thr: treonina; Asn: asparragina; Lys: lisina; Val: valina; Ala: alanina; Asp: aspartato; Glu: glutamato; Gly: glicina

Solución

- A. Existen 5 nucleótidos diferentes y el código genético está organizado en tripletes, por lo que 3 nucleótidos codifican un aminoácido. Por tanto, tendríamos $5^3 = 125$ tripletes diferentes. Si tenemos 216 aminoácidos diferentes, el número de tripletes es inferior al de aminoácidos, por lo que con 5 nucleótidos no podríamos codificar los 216 aminoácidos.
- B. b1)

ARNm 5' AUGCUAAUACCGGGAAAAUAG 3'

Ŷ

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

β

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

b2)

ARNm 5' AUGCUAAUACCGGGAAAAUAG 3'

β

Polipéptido NH₂- Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys - COOH

ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'

β

Polipéptido COOH - Arg – Ser – Phe – Leu – NH₂

b3)

El polipéptido correcto es.

NH₂- Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys – COOH

Por tanto, la hebra que actúa como molde y que se transcribe es:

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5' ⇒ hebra que se transcribe
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'