

Pruebas de la Olimpiada Nacional de Química

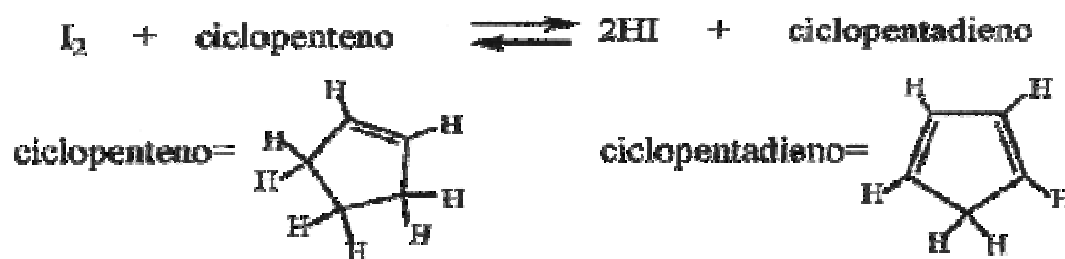
Ciudad Real, 1997

PROBLEMAS

Problema 1

J. Fernández Baeza
Dpto. Química Inorgánica
Universidad Castilla-La Mancha

La reacción en fase gaseosa, que a continuación se describe :



presenta una constante de equilibrio entre 450 y 700 K, que viene dada por la ecuación :

$$\ln K_p = 17.39 - \frac{11200}{T}$$

- Calcule la energía libre de Gibbs, normal ΔG° , para la reacción a 575 K.
- Calcule la presión parcial de equilibrio del yodo cuando se mezclan cantidades equimolares de yodo y ciclopenteno a una presión inicial total de 10 atm y 460 K.
- Si el ciclopentadieno se trata con hidróxido potásico, se produce una desprotonación sobre el carbono saturado, obteniéndose ciclopentadienuro potásico. Escriba y ajuste esta reacción.
- Cuando a este ciclopentadienuro se le adiciona cloruro ferroso tetrahidratado se obtiene, por precipitación en frío, un complejo de tipo "sandwich" (un centro metálico entre dos anillos aromáticos paralelos) que es el ferroceno -bis(ciclopentadienil) hierro(II)-. Escriba y ajuste esta reacción.
- Si en el proceso del apartado anterior partimos de 10 g de cloruro ferroso tetrahidratado, ¿qué rendimiento se alcanzaría si se obtuviesen 3.5 g de ferroceno?.

DATOS : Masas atómicas : Fe = 55.8 ; Cl = 35.5 ; C = 12 ; H = 1 ;
O = 16 ; K = 39
R = 8.3143 JK⁻¹mol⁻¹

a)

Valor de la energía libre de Gibbs : 9991.7 J/mol

Cálculos :

Teniendo en cuenta la ecuación

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

podemos calcular ΔG° de manera inmediata:

$$\Delta G^\circ = -RT \left(17.39 - \frac{11200}{575} \right) = 9991.7 \text{ J/mol}$$

b)

Presión parcial de iodo en equilibrio : 4.82 atm

Cálculos

Llamemos x a la presión de ciclopentadieno, entonces:

$$P_{HI} = 2x \quad P_{I_2} = P_{\text{ciclopenteno}} = P_{\text{inicial}} - x$$

y, por lo tanto

$$K_p = \frac{(P_{HI})^2 \cdot P_{\text{ciclopentadieno}}}{P_{I_2} \cdot P_{\text{ciclopenteno}}} = \frac{4x^3}{(P_{\text{inicial}} - x)^2}$$

Por otra parte, la constante de equilibrio a 460 K se calcula fácilmente, sustituyendo T por su valor en la ecuación del enunciado $K_p = 9.5 \cdot 10^{-4}$

Como la presión inicial total es de 10 atmósferas, la presión inicial de iodo ó ciclopenteno será de 5 atm, entonces

$$K_p = \frac{4x^3}{(5 - x)^2} = 9.5 \cdot 10^{-4} \quad \text{despreciando } x \text{ frente a } 5 \quad x = 0.18 \text{ atm}$$

y la presión parcial del yodo valdrá: $P_{I_2} = 4.82 \text{ atm}$

c)

Ecuación ajustada de la reacción :



d) Ecuación ajustada de la reacción :



e)

Rendimiento de obtención de Ferroceno : **37.6%**

Cálculos :

La conversión teórica de ferroceno se calcula a partir de la ecuación del apartado anterior



que indica que 1 mol de cloruro ferroso tetrahidratado forma teóricamente 1 mol de ferroceno. Como la cantidad de cloruro ferroso es de 10 g, entonces:

$$10 \text{ g. FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{198.8 \text{ g. FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0.05 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Por lo tanto, la cantidad teórica de ferroceno que se debe obtener es:

$$0.05 \text{ mol FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \frac{185.8 \text{ g ferroceno}}{1 \text{ mol ferroceno}} = 9.3 \text{ g ferroceno}$$

El rendimiento será:

$$\text{Rendimiento \%} = \frac{\text{cantidad obtenida}}{\text{cantidad teórica}} 100 = \frac{3.5 \text{ g obtenidos}}{9.3 \text{ g teóricos}} 100 = 37.6\%$$

Problema 2

J. Lucas
Dpto. Química Analítica
Universidad Castilla-La Mancha

A) Calcula el pH de las siguientes disoluciones:

a) la que se obtiene al disolver 2.3 g de HNO_3 en agua desionizada hasta conseguir 150 ml de disolución. Datos: N = 14, O = 16, H = 1. El HNO_3 está totalmente disociado.

b) una disolución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Datos : $K_s = 7.9 \cdot 10^{-6}$. El $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disuelto está totalmente disociado.

c) una disolución de HCl cuya concentración es $2.0 \cdot 10^{-9} \text{ M}$.Datos : $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

d) una disolución 0.4 M de metilamina ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) .La metilamina se comporta como base debil, tomando un H^+ del H_2O . Datos : $K_b = 1.9 \cdot 10^{-5}$

B) Indica razonadamente si en los siguientes casos se formarían precipitados

a) al añadir 1.0 g de AgNO_3 a 50 ml de $\text{CH}_3\text{-COOH}$ suponiendo que no varia el volumen total. Datos : $K_a(\text{CH}_3\text{-COOH}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$; $K_s(\text{CH}_3\text{-COOAg}) = 2.0 \cdot 10^{-3}$. $\text{Ag}=108$, $\text{N}=14$, $\text{O}=16$

b) cuando se mezclan volúmenes idénticos de una disolución de Na_2CO_3 $1.0 \cdot 10^{-4}$ M con otra de BaCl_2 $1.0 \cdot 10^{-3}$ M . Datos : $K_s(\text{BaCO}_3) = 8.0 \cdot 10^{-10}$

C) El potencial de reducción del permanganato potásico en una disolución en la que las concentraciones de permanganato y de Mn(II) son iguales depende únicamente del pH. Si el potencial normal del semisistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ es de 1.52 Voltios partiendo de la ecuación de Neerst que establece que :

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]^x [\text{H}^+]^y}{[\text{Mn}^{2+}]^z} , \text{ donde los valores de } x, y, z \text{ y } n \text{ se determinan al ajustar el semisistema de reducción.}$$

a) Calcula como varia el potencial de reducción del semisistema $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en función del pH .

b) Determina a partir de qué valor de pH el permanganato no será capaz de oxidar los iones Br^- a Br_2 , considerando que el potencial normal del semisistema $1/2\text{Br}_2/\text{Br}^-$ es de 1.07 Voltios.

Solución:

A)

a)

pH = 0.61
Cálculos
$[\text{HNO}_3] = [\text{H}^+] = \frac{2.3}{0.50} = 0.243 \text{ M} ; \text{pH} = -\log 0.243 = 0.61$

b)

pH = 6.99
Cálculos
$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14}$

$$[H^+]_{total} = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{H_2O} = 20 \cdot 10^{-9} + 10 \cdot 10^{-7} = 102 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\log 1.02 \cdot 10^{-7} = 6.99$$

c)

$$pH = 12.4$$

Cálculos



s s 2s

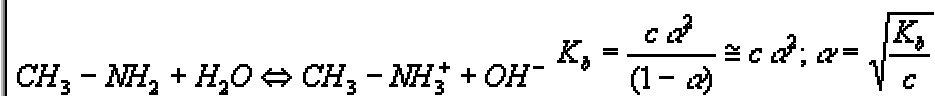
$$K_s = s(2s)^2 = 4s^3; s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 0.0125 M; [OH^-] = 2s = 0.025$$

$$pOH = 1.6; pH = 14 - 1.6 = 12.4$$

d)

$$pH = 11.44$$

Cálculos



$$c(1 - \alpha) \quad c \alpha \quad c \alpha$$

Se desprecia α frente a 1

$$[OH^-] = c \alpha = 2.75 \cdot 10^{-3}; pOH = 2.56; pH = 14 - 2.56 = 11.44$$

B)

Se formará precipitado	Si	No
a)		No se forma
Cálculos		
$[AgNO_3] = [Ag^+] = \frac{1}{0.05 \cdot 170} = 0.117 M$		

$$K_a = \frac{[Ac^-] \cdot [H^+]}{[HAc]} = \frac{x^2}{0.05 - x} = 1.8 \cdot 10^{-5}; [Ac^-] = x = 9.4 \cdot 10^{-4} M$$

$$[Ag^+] \cdot [Ac^-] = 0.117 \times 9.4 \cdot 10^{-4} = 1.1 \cdot 10^{-4} < 2 \cdot 10^{-4}$$

Se formará precipitado	Si	No
b)	Si se forma	

Calculos



$$0.2 \cdot 10^{-4} \quad 0.2 \cdot 10^{-4} \quad 0.2 \cdot 10^{-3} \quad 0.2 \cdot 10^{-3}$$

Al mezclar identicos volumenes las concentraciones se reducen a la mitad

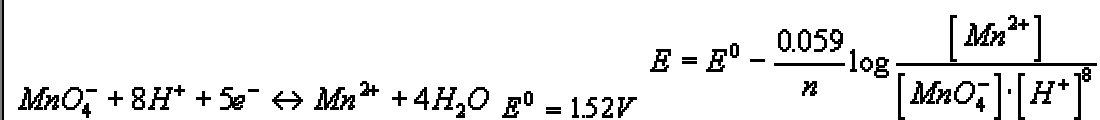
$$[Ba^{2+}] = 0.5 \cdot 10^{-3} M \quad [CO_3^{2-}] = 0.5 \cdot 10^{-4} M \quad [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 0.5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5 \cdot 10^{-4} = 2.5 \cdot 10^{-8} > 8 \cdot 10^{-9} = K_s(BaCO_3)$$

C)

a)

$$E = 1.52 - 0.236 \text{ pH}$$

Cálculos



$$\text{Como } [MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[H^+]^8} \quad E = E^0 - \frac{0.059 \cdot 8}{5} \text{ pH} = 1.52 - 0.236 \text{ pH}$$

b)

$$\text{pH} \leq 1.90$$

Cálculos

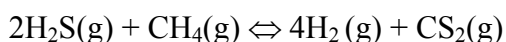
Para que el permanganato oxide al bromuro, su potencial de reducción debe ser mayor de 1.07 V

$$1.07 \leq 1.52 - 0.236pH \quad pH \leq \frac{1.52 - 1.07}{0.236} = 1.90$$

Problema 3

B. Cabañas Galán
Dpto. Química Física
Universidad Castilla-La Mancha

Se introdujo en un recipiente una mezcla de 11,02 mmol de H₂S y 5,48 mmol de CH₄, junto con un catalizador de Pt, estableciéndose el siguiente equilibrio, a 700°C y 762 torr:



La mezcla de reacción se separó del catalizador y se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente, a la cual las velocidades de las reacciones directa e inversa son despreciables. Al analizar la mezcla se encontraron 0,711

mmol de CS₂.

Dato: R = 83,145 cm³ bar mol⁻¹ K⁻¹

- Calcular K^o_p y K^o_c y K^o_x a 700°C
- Determinar si el proceso es espontáneo o no a esa temperatura.
- Explica cómo afectaría al equilibrio las siguientes variaciones,
 - Aumento de la presión total.
 - Disminución de la concentración de CH₄
 - Aumento de la temperatura si el proceso es exotérmico a 700 °C.

SOLUCIONES

a)	
K _p ^o = 0.000331	
K _c ^o = 1402.74	

$K_x^\circ = 5.7 \times 10^{-10}$	
-----------------------------------	--

b) $\Delta G^\circ = 64.8 \text{ kJ/mol}$	No es espontánea a esa T.

c) Hay que explicarlo	
1.- Desplaza el equilibrio	←
2.- Desplaza el equilibrio	←
3.- Desplaza el equilibrio	←

Problema 4

A. Sánchez Migallón
Dpto. Química Orgánica
Universidad Castilla-La Mancha

Treinta gramos de un compuesto orgánico, formado por C, H y O, se queman en exceso de oxígeno y se producen 66 g de dióxido de carbono y 21,6 g de agua.

- A) Calcula el número de átomos-gramo de cada uno de los elementos que lo forman.
- B) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si la masa molecular es 100 ?
- C) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.
- C1) Escribir las fórmulas estructurales y nombrar todos los isómeros posibles.
- C2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica?. Escribe los isómeros cis-trans.
- D) De todos los isómeros sólo uno de ellos presenta actividad óptica.
- D1) Indica cuál es y señala el carbono asimétrico.
- D2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?
- D3) Indica el número de enlaces p y el número de electrones de valencia no enlazantes.

D4) ¿Qué hidrógeno presenta características ácidas?. Escribe la reacción del compuesto con hidróxido de sodio.

A) Calcular la cantidad de sustancia de cada uno de los elementos que lo forman.

$$\text{CO}_2 ; \frac{(66 \text{ g})}{(44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 1,5 \text{ mol} \rightarrow 1,5 \text{ mol de C} \rightarrow 18,01 \text{ g}$$

$$\text{H}_2\text{O} ; \frac{(21,6 \text{ g})}{(18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 1,2 \text{ mol} \rightarrow 2,4 \text{ mol de H} \rightarrow 2,4 \text{ g}$$

$$(30 \text{ g muestra}) - (18,01 \text{ g de C}) - (2,4 \text{ g de H}) = 9,59 \text{ g de O}$$

B) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto, si su masa molecular es 100 ?

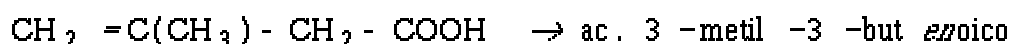
$$\text{C} ; \frac{(1,5 \text{ mol})}{(0,6 \text{ mol})} = 2,5 \rightarrow \text{C}_{2,5}\text{H}_4\text{O}_1 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$$

$$\text{H} ; \frac{(2,4 \text{ mol})}{(0,6 \text{ mol})} = 2 \quad \text{M} = 12 \cdot 5 + 8 \cdot 1 + 16 \cdot 2 =$$

$$\text{O} ; \frac{(0,6 \text{ mol})}{(0,6 \text{ mol})} = 1 \quad \text{M} = 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

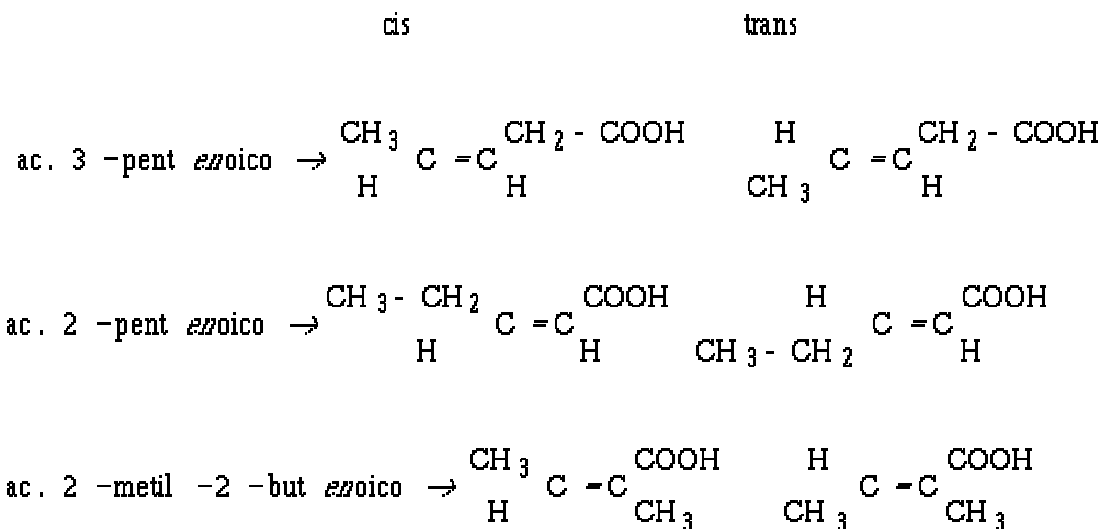
C) Considerando que dicha fórmula molecular corresponde a un ácido monocarboxílico alifático.

C1) Escribir las fórmulas estructurales y nombrar todos los isómeros posibles.



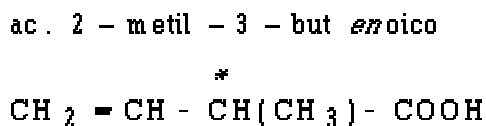
C2) ¿Cuáles de dichos isómeros presentan isomería geométrica?

Escribe los isómeros cis-trans.

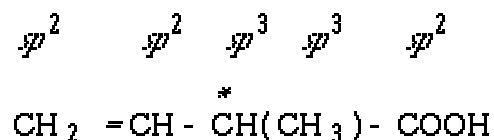


D) De todos los isómeros sólo uno de ellos presenta actividad óptica.

D1) Indica cuál es y señala el carbono asimétrico.



D2) ¿Qué hibridación presenta cada átomo de carbono?



D3) Indica el número de enlaces π y el número de electrones de valencia no enlazantes.

número de enlaces π :

1 enlace π ; C = C

1 enlace π ; C = O

número de electrones de valencia no enlazantes:

4 e no enlazantes en C = \ddot{O} :

4 e no enlazantes en - \ddot{O} - H

total : 8 e de valencia .

D4) ¿Qué hidrógeno presenta características ácidas?.

el H del grupo carbonilo

Reacción del compuesto con hidróxido de sodio.

