

# 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.

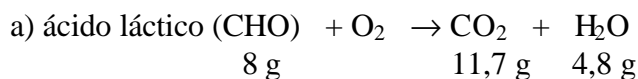
- Calcular las fórmulas empírica y molecular del ácido láctico (**1,5 puntos**).
- Ajustar la reacción de combustión (**1 punto**).
- Escribir su fórmula estructural desarrollada (**1 punto**).
- Indicar razonadamente la hibridación y los tipos de enlace ( $\sigma$  y  $\pi$ ) que se presentan en cada uno de los átomos de carbono (**3 puntos**).
- Calcular el grado de disociación  $\alpha$  (**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 "CO<sub>2</sub>"

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

en la molécula inicial

¡Error! Vínculo no válido. Todo el "H" del ácido láctico se transforma en "H<sub>2</sub>O"

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

Entonces los correspondientes al "O"

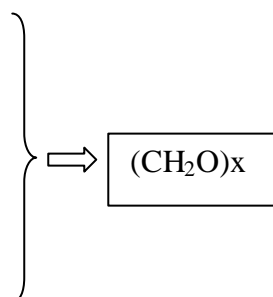
$$8 \text{ g} - 3,725 \text{ g} = 4,275 \text{ g} \times \frac{1 \text{ at - g O}}{16 \text{ g}} = 0,267 \text{ at - g O}$$

- Fórmula empírica

¡Error! Vínculo no válido.

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

¡Error! Vínculo no válido.



- Fórmula molecular

8 g ác. Láctico;

$$T = 150 \text{ °C} + 273 = 423 \text{ K}$$

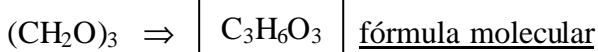
$$V = 300 \text{ mL} = 0,3 \text{ L}$$

$$P = 7810 \text{ mm Hg} \times \frac{1 \text{ at}}{760 \text{ mm Hg}} = 10,276 \text{ atm}$$

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

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

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



b) Ajuste combustión



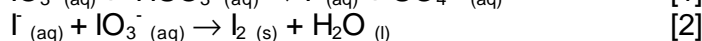
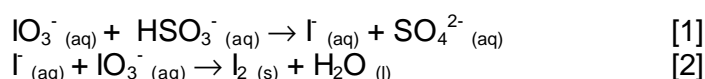
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,14; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,14} = \text{C.a} = 6,92 \cdot 10^{-2} \text{ a}$$

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

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

## Problema 2

El  $\text{NaIO}_3$  puede utilizarse para obtener yodo en un proceso en dos etapas en medio ácido:



Una muestra de 10 mL de disolución de  $\text{NaIO}_3$  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  $\text{NaIO}_3$  que es necesario añadir en la segunda etapa. (1 punto)
- Razonar si en la segunda reacción la entropía aumenta o disminuye. (1 punto)
- Calcular  $\Delta G^\circ$  de la reacción [2] indicando el significado de esta variable. (2 puntos)
- Calcular  $\Delta G^\circ_f$  de la especie  $\text{IO}_3^-$  en KJ/mol. (1 punto)

Datos:

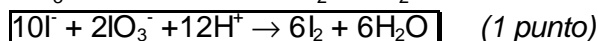
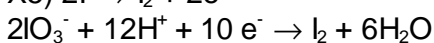
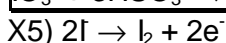
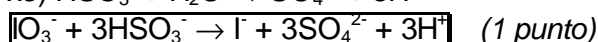
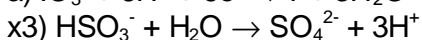
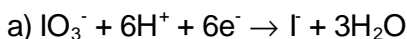
Masas moleculares: H = 1, O = 16, Na = 23, S = 32, I = 127.

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

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

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

## 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  $\text{SO}_3$  (g) se disocia a  $127^\circ\text{C}$  mediante un proceso endotérmico, en  $\text{SO}_2$  (g) y  $\text{O}_2$  (g), estableciéndose un equilibrio. En un recipiente de 20 litros a  $127^\circ\text{C}$  se introducen 4 moles de  $\text{SO}_3$  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  $127^\circ\text{C}$  (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  $\text{SO}_3$  aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ ) la velocidad de reacción disminuye a la mitad.
  - Si la concentración de  $\text{SO}_2$  aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de  $\text{SO}_3$  y  $\text{O}_2$ ) la velocidad de reacción aumenta cuatro veces.
  - Si la concentración de  $\text{O}_2$  aumenta 4 veces (manteniendo constantes las concentraciones de  $\text{SO}_3$  y  $\text{SO}_2$ ) 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  $\Delta G$  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 (-NH<sub>2</sub>) 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' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'**

Ŷ

3' TACGATAATGGCCCTTTTATC 5'  
5' ATGCTATTACCGGGAAAATAG 3'

β

**ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'**

b2)

**ARNm 5' AUGCUAUUACCGGGAAAAUAG 3'**

β

**Polipéptido NH<sub>2</sub>- Met – Leu – Leu – Pro – Gly – Lys - COOH**

**ARNm 3' UACGAUAAUGGCCCUUUUAUC 5'**

β

**Polipéptido COOH - Arg – Ser – Phe – Leu – NH<sub>2</sub>**

b3)

El polipéptido correcto es.

**NH<sub>2</sub>- 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'**