

XII OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Almería. 17. 18 y 19 de Abril de 1999

Problema 1.

Calcule el pH de las siguientes disoluciones:

- A) Una disolución acuosa de ácido acético de concentración 0,2 M.
- B) Una disolución preparada disolviendo 8,2 gramos de acetato sódico en agua destilada hasta obtener 500 mL de disolución.

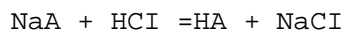
Una disolución formada por un ácido débil cualquiera (HA) y una sal del ácido con una base fuerte (NaA), se denomina *disolución amortiguadora de pH* y tiene la propiedad característica de manifestar pequeñas variaciones de pH por efecto de la dilución o de la adición de cantidades moderadas de ácidos o bases. El pH de este tipo de disoluciones se calcula a partir de la fórmula

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left[\frac{\text{sal}}{\text{ácido}} \right]$$

Siendo K_a la constante de acidez del ácido HA.

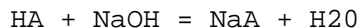
- C) Calcule el pH de una disolución obtenida al mezclar 500 mL de la disolución del apartado A) con los 500 mL, de la disolución del apartado B)

La adición de un ácido fuerte (por ejemplo HCl), en cantidad moderada, a esta solución, provoca la reacción:



Es decir, aumenta un poco la concentración del ácido débil, y disminuye la concentración de la sal.

La adición de una base fuerte (por ejemplo NaOH), en cantidad moderada, provoca la reacción:



Que aumenta un poco la concentración de la sal y disminuye en otro tanto la del ácido débil.

- D) Calcule el pH de:

- 1) Una disolución preparada al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1M a la disolución del apartado C)
- 2) Una disolución obtenida al agregar 10 mL de ácido clorhídrico 1M a un litro de agua destilada.

Datos: K_a (ácido acético) = $1,8 \cdot 10^{-5}$. Masas atómicas: C=12; O=16; Na=23; H=1

Problema 2.

El contenido en hierro de una muestra determinada, se puede conocer mediante una valoración de oxidación-reducción. Para ello, en primer lugar, se disuelve la muestra en un ácido fuerte, reduciendo después todo el hierro(III) a ión ferroso, utilizando un reductor adecuado. Esta disolución, se valora utilizando como reactivo un oxidante, por ejemplo dicromato potásico (disolución patrón) que vuelve a pasar todo el ión ferroso a férrico, añadiendo un indicador que nos avise de la finalización de la valoración.

A) Exprese: las semirreacciones de estos procesos, indicando la oxidación y la reducción, así como la reacción iónica de la valoración.

B) Se prepara una disolución patrón que contiene 4,90 gramos de dicromato potásico en un litro de disolución acuosa, con el fin de llevar a cabo una dicromatometría en medio ácido. Una muestra de mineral de hierro que pesaba exactamente 500 miligramos se disolvió en medio ácido fuerte y posteriormente se trató con un reductor de Jones para reducir el hierro(III) a ión ferroso. La disolución resultante se valoró exactamente con 35,0 mL de la disolución patrón de dicromato potásico en presencia de un indicador adecuado. Exprese el resultado del análisis, en porcentaje de hierro en la muestra.

C) Sabiendo que el potencial normal del sistema $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ es 1.33 V, deducir la fórmula que determina como afecta el pH en medio ácido al potencial redox de Nernst del sistema dicromato /ión crómico.

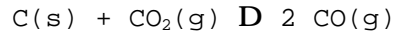
D) ¿En cuanto varía el potencial del sistema dicromato/ión crómico, al aumentar el pH en una unidad?.

Datos: masas atómicas Cr = 52; O = 16; K = 39; Fe = 56.

$E_0 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33 \text{ V}$

Problema 3.

En un matraz de un litro de capacidad, se introducen 4,4 gramos de CO_2 y 0,6 gramos de C(s) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La reacción que tiene lugar es:



Cuando el sistema reaccionante alcanza el equilibrio, la presión en el interior del matraz es de 13,9 atm.

A) Con los datos anteriores, calcule el valor de la constante de equilibrio, ΔG° de la reacción a 1000°C y los gramos de C(s) , $\text{CO}_2(\text{g})$ y CO(g) que hay contenidos en el matraz.

B) ¿Qué cantidad de CO_2 tendría que haber introducido en el matraz para que en el equilibrio solo queden trazas de carbono, (10^{-5} g)?

C) Cuando se alcanza el equilibrio en el apartado A), ¿qué cantidad de CO tendría que introducirse en el matraz para que queden 0,36 gramos de carbono en equilibrio?

D) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado A) aumentamos al doble el volumen del matraz, ¿cuál será la presión total de equilibrio y la composición en las nuevas condiciones?

E) Si una vez alcanzado el equilibrio en el apartado A), se introducen 4 gramos de He (gas inerte) y 2 gramos de C(s) , ¿cuál será la nueva composición de equilibrio y la presión total?

Datos: $R = 0,082\text{ atm}\cdot\text{L}/\text{K}\cdot\text{mol}$; $R = 8,314\text{ J}/\text{K}\cdot\text{mol}$; Masas atómicas: $\text{C}=12$; $\text{O}=16$; $\text{He}=4$

Problema 4.

M. Faraday en 1825, al realizar la destilación fraccionada de un subproducto obtenido en la fabricación de gas de alumbrado a partir de aceite de ballena, obtuvo un hidrocarburo, que es una de las sustancias más importantes de la industria química orgánica. Actualmente, se obtiene, en primer lugar, a partir de petróleo y, en menor proporción a partir del alquitrán de hulla. Este compuesto se utiliza en la producción de polímeros y otras sustancias orgánicas.

Responda a los siguientes apartados:

A) La combustión de 1,482 gramos de este hidrocarburo produjo 1,026 gramos de agua y un gas que al ser absorbido en una disolución de hidróxido cálcico, se formaron 11,400 gramos de carbonato cálcico. Por otra parte, se determinó su masa molecular mediante el método de Dumas. Llevado a cabo el procedimiento operatorio, se obtuvo que 0,620 gramos del hidrocarburo en estado de vapor contenido en un matraz de 246,3 mL de capacidad, ejercieron una presión de 748 mm de Hg, a la temperatura de 100°C. Averigüe la fórmula molecular del compuesto.

Datos: $R = 0,082 \text{ atm.L / K.mol}$; Masas atómicas: $C=12$; $O=16$; $Ca=40$; $H=1$

La destilación del alquitrán de hulla produce cinco fracciones: 1) "Petróleo ligero" formado por una mezcla de benceno y tolueno (metilbenceno); 2) "Aceite intermedio" (fenol, cresoles y naftaleno); 3) "Aceite pesado" (cresoles impuros y fenoles); "Aceite verde" (antraceno y fenantreno); y 5) Brea.

B) Se toma una muestra de "Petróleo ligero" y se lleva a un recipiente cerrado, a 20 °C de temperatura. Alcanzado el equilibrio entre la mezcla líquida y su vapor, se analiza el líquido e indica un contenido en benceno del 86,5%(en peso). Calcule la fracción molar del benceno en la mezcla vapor a dicha temperatura. Considere al sistema benceno-tolueno como una mezcla ideal.

Datos: A 20 °C: $P^\circ (\text{benceno}) = 75 \text{ mm Hg}$; $P^\circ (\text{tolueno}) = 22 \text{ mm Hg}$

La estructura de rayos X de los cristales de benceno sólido pone de manifiesto que la molécula es hexagonal plana, con longitud de enlace C-C de 140 pm, intermedia entre el enlace sencillo (154 pm) y doble (133 pm).

C) A partir de los siguientes datos de entalpías de hidrogenación, calcule la energía de resonancia de la molécula de benceno:

1) La hidrogenación es el proceso de adición de H a un doble enlace. La entalpía de hidrogenación del doble enlace en el ciclohexeno es de -118,8 kJ / mol y el de un doble enlace en el 1,3-ciclohexadieno es -110,9 kJ / mol.

2) El valor de la entalpía de hidrogenación del 1,3,5-ciclohexatrieno (de uno de sus tres dobles enlaces) puede ser estimado por extrapolación de los dos valores de las entalpías de hidrogenación anteriores.

3) La entalpía de la hidrogenación experimental del benceno a ciclohexano es de -206,3 kJ / mol.