

EXAMEN DE PROBLEMAS

ENUNCIADOS





XXX OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA
El Escorial, 5 a 7 de mayo de 2017
EXAMEN DE PROBLEMAS

Número de
identificación

NOTA: EL EXAMEN DE PROBLEMAS CONSTA DE 4 EJERCICIOS, CON UNA PUNTUACIÓN DE 1,5 PUNTOS CADA UNO DE ELLOS. EL CONJUNTO DE LOS CUATRO PROBLEMAS CONSTITUYE EL 60% DE LA NOTA DE LA PRUEBA TOTAL.



CONSTANTES Y FÓRMULAS

Constante de Avogadro, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Constante Universal de los gases, $R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Velocidad de la luz, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Constante de Planck, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Constante de Faraday, $F = 9,64853399 \times 10^4 \text{ C}$

Masa del electrón, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Presión Estándar, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

Cero de la escala Celsius, $273,15 \text{ K}$

1 picometro (pm) = 10^{-12} m ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; nanometro (nm) = 10^{-9} m

1 eV = $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 uma = $1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

Ecuación de los gases ideales: $PV = nRT$

Entalpía: $H = U - PV$

Energía de Gibbs: $G = H - TS$ $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$

Variación de Entropía: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, donde q_{rev} es el calor para un proceso reversibles

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{para la expansión isoterma de un gas ideal})$$

Ecuación de Nernst: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Energía de un fotón: $E = \frac{hc}{\lambda}$ Ley de Lambert-Beer: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bC$

Ecuaciones de velocidad o Leyes diferenciales de velocidad:

Orden Cero $[A] = [A]_0 - kt$ Primer Orden $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

Segundo Orden $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Ecuación de Arrhenius $k = Ae^{-E_a/RT}$

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

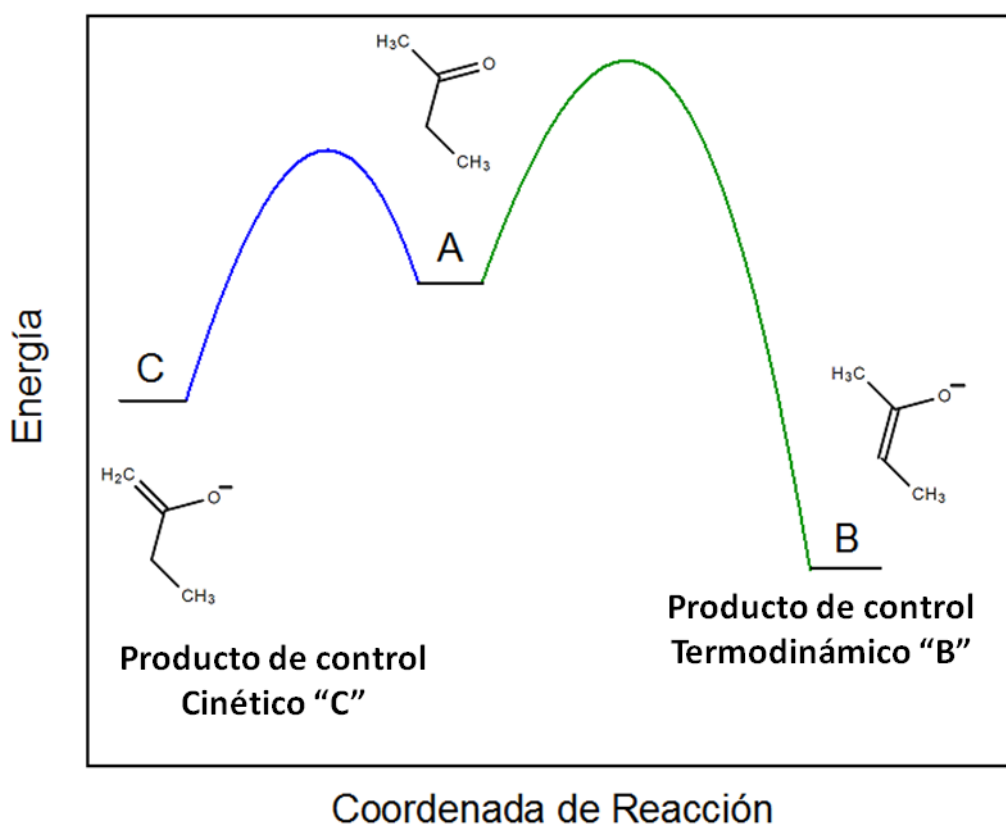
1	1																2	18																	
1	H																	2	He																
3	Hidrógeno 1.0071	4	Li	Be																	10	Ne													
11	Li	12	Be																	18	Ar														
19	Na	20	Mg																	36	Kr														
37	Rb	38	Sr																	54	Xe														
55	Cs	56	Ba																	86	Rn														
87	Fr	88	Ra																	118	Og														
21	Sc	22	Ti	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71	Lantánidos	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103	Actínidos	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Nh	114	Fl	115	Mc	116	Lv	117	Ts	118	Og
89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr						
89	Actino	90	Torio	91	Protactinio	92	Uranio	93	Neptunio	94	Plutonio	95	Americio	96	Curio	97	Berkelio	98	Californio	99	Einsteinio	100	Fermio	101	Mendelevio	102	Nobelio	103	Livermorio						

Si lo puedes soñar, lo puedes hacer realidad" W. D.

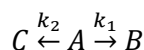
PROBLEMA 1. (1,5 Puntos) CONTROL DE LA SELECTIVIDAD DE UNA REACCIÓN MEDIANTE LA CINÉTICA Y LA TERMODINÁMICA.

Las reacciones químicas sencillas están gobernadas por dos consideraciones fundamentales: La termodinámica que se ocupa de los cambios energéticos entre reactivos y productos en el equilibrio, y la cinética que se ocupa de la velocidad a la que ocurre la reacción química. Aunque en general, las reacciones termodinámicamente favorables son más rápidas que las menos favorables, existen reacciones químicas que son más rápidas que otras aun conduciendo a productos menos estables. Una reacción que dé lugar a la formación del producto más estable se dice que está bajo control termodinámico, mientras que una reacción que esté controlada por la formación del producto que se forma más rápido, se dice que está controlada cinéticamente.

Un ejemplo de este tipo de reacciones es la desprotonación de cetonas asimétricas.



El mecanismo de reacción de la desprotonación de cetonas asimétricas se puede simplificar como un mecanismo de reacción paralela. En la cual el compuesto "A" da lugar a la formación de los compuestos "B" y "C" mediante dos reacciones elementales. A tiempos cortos de reacción el sistema se encuentra bajo control cinético y, por tanto, podemos asumir que ambos procesos son irreversibles.



La velocidad de reacción global (v_g) de desprotonación de "A" bajo estas condiciones se define como la suma de las velocidades de las dos reacciones elementales (v_1 y v_2).

$$v_g = -\frac{d[A]}{dt} = v_1 + v_2$$

- a) **(40 %)** Calcule la constante de velocidad total y el tiempo de vida medio de la reacción de desprotonación.

Tiempo (s)	[A] 10^2 (mol dm ⁻³)
0	1
100	0,86
200	0,74
400	0,55
600	0,41
800	0,30
1000	0,22

La selectividad instantánea de la reacción (S_i) se define como el cociente entre las velocidades de reacción de las etapas elementales entre el producto deseado y los no deseados $v_{deseado}/v_{No\ deseado}$. Suponiendo que el producto deseado de este proceso es "B", calcule las constantes de velocidad de los procesos elementales k_1 y k_2 , así como sus unidades sabiendo que $S_i=1/2$.

- b) **(30 %)** Entre las maneras de controlar la selectividad instantánea de una reacción química, los métodos más usados son, modificación de las concentraciones de los reactivos y/o la temperatura.

b₁) Razone para este caso, si hay una concentración de "A" que optimice la selectividad instantánea de esta reacción.

b₂) Cuando las reacciones de conversión de "A" en "B" y de "A" en "C" presentaran unos ordenes de reacción α y β (distintos de 1). Determine la dependencia de la selectividad instantánea con la concentración.

b₃) Sabiendo que la selectividad instantánea de la reacción del apartado b₁ varia con la temperatura según los datos de la siguiente tabla. Calcule la diferencia entre las

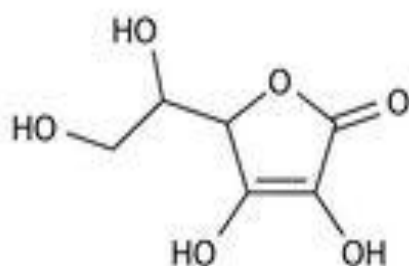
energías de activación (E_a) de los procesos de conversión de "A" en "B" y de "A" en "C".

Temperatura (K)	S_i
180	0,017
250	0,50
270	0,95
320	3,31
400	12,80
500	37,80
600	77,78

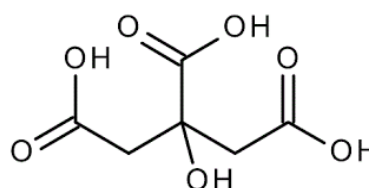
- c) **(30%)** Cuando el sistema ha alcanzado las condiciones de control termodinámico (condiciones de equilibrio), se sabe que la energía Gibbs de conversión de "A" en "B" es de $\Delta_r G^0_{AB} = -80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y que la constante de equilibrio de conversión de "B" en "C" ($B \rightleftharpoons C$) es de $4 \cdot 10^{-8}$. Calcule la constante de equilibrio y la constante de velocidad inversa de la reacción de conversión de "A" en "C" ($A \rightleftharpoons C$).

PROBLEMA 2. (1,5 Puntos) DETERMINACIÓN DE ANTIOXIDANTES EN BEBIDAS REFRESCANTES.

La mayoría de las bebidas refrescantes contienen *ácido ascórbico*, que es un antioxidante natural y *ácido cítrico* (excepto las de cola, que contienen ácido fosfórico) que proporciona acidez.



Ácido ascórbico



Ácido cítrico

Se quiere determinar la cantidad de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) y de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) de una bebida refrescante. Para ello se realizan dos valoraciones distintas:

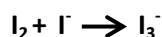
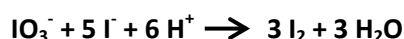
- A) El ácido ascórbico se determina mediante una valoración redox.
- B) El contenido total de ácidos se determina utilizando una valoración ácido-base.

El procedimiento es el siguiente:

A) Determinación del ácido ascórbico.

50,00 cm³ de una bebida refrescante se transfieren a un matraz Erlenmeyer. A continuación, se añaden 1 gramo de KI, 5 cm³ de HCl (1 mol dm⁻³) y 3 cm³ de una disolución de almidón. La cantidad de ácido ascórbico se determina valorando con KIO₃ (0,001 mol dm⁻³) consumiendo un volumen de 15,00 cm³. El punto final de la valoración se observa cuando se forma un complejo azul entre el almidón y el I₃⁻.

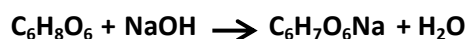
Las reacciones que se producen son las siguientes:



B) Determinación del contenido total de ácidos.

10,00 cm³ de la bebida refrescante se transfieren a un matraz Erlenmeyer. Se añaden 2-3 gotas de fenolftaleína (indicador ácido/base), y se valoran con NaOH (0,10 mol dm⁻³) gastándose 7,80 cm³ hasta el cambio de color del indicador de incoloro a rosa.

Las reacciones que se producen son las siguientes:



- a) **(50%)** Calcula el contenido de ácido ascórbico (**en mg**) que hay en 100 cm³ de la muestra de bebida refrescante.
- b) **(50%)** Calcula el contenido de ácido cítrico (**en g**) que hay en 100 cm³ de la muestra de bebida refrescante.

Datos: Masas molares

$$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 176,12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3 = 192,13 \text{ g mol}^{-1}$$

PROBLEMA 3. (1,5 Puntos) SOLUBILIDAD Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

El arseniato de calcio es una sustancia pulverulenta inodora, de color blanco, que se utiliza para el tratamiento de la madera, actuando como fungicida, herbicida e insecticida. Se pide:

a) **(50%)** Calcular la solubilidad del arseniato de calcio en agua sabiendo que su producto de solubilidad es $K_{ps} = 10^{-18,2}$. ¿Cuánto vale la concentración de ion calcio? ¿Y la de arseniato?

b) **(50%)** Deducir si se formará precipitado al mezclar 10,0 mL de nitrato de calcio 0,001 M con 30,0 mL de arseniato sódico 0,002 M.

PROBLEMA 4. (1,5 puntos) DISPOSICIÓN ESPACIAL.

Existen cuatro isómeros estructurales con la fórmula C_4H_9Cl , uno de los cuales es ópticamente activo.

- a) **(20%)** Escriba las fórmulas estructurales para estos cuatro isómeros.
- b) **(20%)** Identifique el isómero que puede existir en forma de estereoisómero. A continuación, describa brevemente la principal diferencia de comportamiento respecto a su actividad óptica, de las formas estereoisómeras en que se puede presentar.
- c) Cada uno de estos isómeros reacciona con el ión OH^- para eliminar una molécula de HCl.
- c1) **(10%)** ¿Cuál es el nombre de esta familia de compuestos que se forma en la reacción de eliminación? ¿Cuál es la fórmula molecular?
- c2) **(20%)** Escriba la fórmula estructural de los productos de eliminación, que se obtendrían a partir de los cuatro isómeros iniciales.
- c3) **(20%)** Identifique el producto de eliminación que puede dar lugar a isómeros geométricos diferentes. Dibuje la estructura de estas formas.
- c4) **(10%)** Nombre el mecanismo que conduciría a una macromolécula partiendo de los productos de eliminación del apartado anterior.