



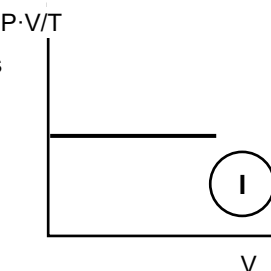
Asturias – 2023

XXXVII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS – 2023

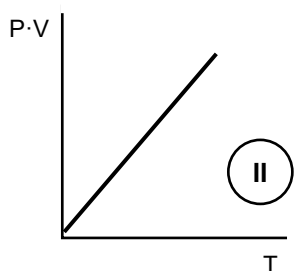
CUESTIONES

Cada cuestión tiene cuatro distractores entre los que debe elegir una sola respuesta

- Cada minuto inhalamos 2,5 g de O_2 , el número de moléculas es:
 - $1,9 \times 10^{22}$
 - $3,8 \times 10^{22}$
 - $4,7 \times 10^{22}$**
 - $9,4 \times 10^{22}$
- Disolvemos 1,5 g de un mineral que contiene plata, y toda la plata se precipita como sulfuro de plata(I) obteniendo 0,124 g. El porcentaje de plata en el mineral es:
 - 6,41 %
 - 7,20 %**
 - 8,27 %
 - 10,8 %
- En una muestra de un gas se realizan diferentes medidas de presión, volumen y temperatura con las que se realizan las gráficas adjuntas. Es correcta la gráfica:
 - La I
 - La II
 - Las dos**
 - Ninguna



Graph I: A plot of $P \cdot V/T$ versus V showing a horizontal line, indicating constant $P \cdot V/T$.



Graph II: A plot of $P \cdot V$ versus T showing a straight line passing through the origin, indicating a direct proportionality between $P \cdot V$ and T .
- Una ecuación química:
 - Representa la mínima cantidad de sustancia que interviene en una reacción química
 - En las reacciones entre gases debe estar igualada para que el volumen de los gases se mantenga constante en las mismas condiciones experimentales (p , V , T)
 - En general, el número de átomos y moles de cada especie debe ser igual en ambos miembros de la ecuación, independientemente de las condiciones de presión, volumen y temperaturaSon ciertas las afirmaciones:
 - La I
 - La II
 - La I y la III
 - Ninguna**
- Un mineral contiene el 69,6 % de manganeso y el resto es oxígeno, la fórmula empírica del mineral es:
 - MnO
 - Mn_2O_3**
 - Mn_3O_4
 - MnO_2

6. La cantidad máxima de $Ba_3(PO_4)_2$ que se puede obtener por reacción entre 0,240 g de $Ba(NO_3)_2$ y 0,131 g de $Na_3(PO_4)$ es:
 $Masas (u) / Ba(NO_3)_2 = 261,35; Na_3(PO_4) = 163,94; Ba_3(PO_4)_2 = 601,93$
- 0,184 g
 - 0,480 g
 - 1,44 g
 - 7,22 g
7. Para los elementos Li, Be y B el orden correcto de energías de ionización crecientes es:
- Li, B, Be
 - B, Be, Li
 - Be, Li, B
 - Li, Be, B
8. El elemento que presenta el mayor número de electrones desapareados en sus átomos en fase gas y estado fundamental es:
- As
 - Br
 - Ge
 - Se
9. El elemento que tiene la **segunda** energía de ionización más alta es:
- Na
 - Mg
 - Al
 - K
10. Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos neutros: X = $1s^2 2s^2 2p^4$; Y: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Z: $1s^2 2s^2 2p^5$, se puede afirmar:
- Todos los elementos son muy electronegativos
 - X forma con Y un compuesto iónico de fórmula XY
 - Dos átomos de X se unirán entre sí por un enlace covalente doble
 - X forma con Z un compuesto predominantemente covalente de fórmula XZ
11. El orden correcto de punto de fusión creciente es:
- CsI, SiO_2 , CH_3OH , C_3H_8
 - CH_3OH , C_3H_8 , CsI, SiO_2
 - CH_3OH , C_3H_8 , SiO_2 , CsI
 - C_3H_8 , CH_3OH , CsI, SiO_2
12. El sólido iónico que requiere más energía para formar iones en fase gas es:
- NaF
 - Na_2O
 - MgO
 - MgF_2
13. Una bomba calorimétrica tiene una capacidad calorífica de $783 J \cdot ^\circ C^{-1}$ y contiene 254 g de agua, que tiene un calor específico de $4,184 J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$. ¿Cuánto calor se desprende o absorbe cuando la temperatura pasa de $23,73 ^\circ C$ a $26,01 ^\circ C$?
- Se desprenden 1,78 kJ
 - Se absorben 2,42 kJ
 - Se desprenden 1,78 kJ
 - Se absorben 4,21 kJ

14. Para la reacción a presión y temperatura constantes: $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H^\circ > 0$; la relación correcta entre las magnitudes entalpía y energía interna de la reacción es:
- $\Delta_r U > \Delta_r H^\circ$
 - $\Delta_r U < \Delta_r H^\circ$
 - $\Delta_r U = \Delta_r H^\circ + \Delta_r S^\circ$
 - $\Delta_r U = \Delta_r H^\circ - \Delta_r S^\circ$
15. Dada la entalpía estándar para los procesos:
- | | |
|---|--|
| $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | $\Delta_r H^\circ = -242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $2 \text{C}(\text{s, grafito}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ | $\Delta_r H^\circ = -278 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\ell)$ | $\Delta_r H^\circ = -88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
- La entalpía estándar de formación del eteno es:
- $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - $285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
16. Para qué proceso de los indicados los valores de $\Delta_r H^\circ$ y $\Delta_r G^\circ$ son similares:
- $2 \text{Al}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
 - $2 \text{Na}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$
 - $2 \text{NO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$
 - $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
17. Muchas reacciones ocurren con más rapidez a alta temperatura que a temperaturas bajas. Este hecho está relacionado con propiedades como:
- Energía de activación
 - Energía de las colisiones
 - Constante de velocidad.
- Esto es debido a que alguna de esas propiedades aumenta con la temperatura:
- I solamente
 - II solamente
 - I y III solamente
 - II y III solamente
18. Para la reacción $2 \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\ell)$, la velocidad de desaparición de $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ es:
- Igual a la velocidad de desaparición de $\text{O}_2(\text{g})$
 - Aproximadamente un tercio de la de desaparición de $\text{O}_2(\text{g})$
 - Siete veces la velocidad de desaparición de $\text{O}_2(\text{g})$
 - Dos veces la de creación de $\text{CO}_2(\text{g})$
19. Un reactivo aparece en la ecuación que representa a una reacción, pero no parece en la expresión de la velocidad. Esto es debido a que,
- Es un inhibidor de la reacción
 - No es parte de la reacción
 - Su concentración es demasiado pequeña como para ser relevante
 - Todas las afirmaciones anteriores son falsas
20. En una reacción química el valor de la constante de equilibrio aumenta con la temperatura. Los valores de la variación de entalpía y entropía de la reacción son:
- $\Delta_r H^\circ > 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$
 - $\Delta_r H^\circ < 0$ y $\Delta_r S^\circ < 0$
 - $\Delta_r H^\circ < 0$ y $\Delta_r S^\circ > 0$
 - $\Delta_r H^\circ > 0$ pero de la variación de entropía no podemos concluir nada

21. Para la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, $K_p = 50,4$ a $448 \text{ }^\circ\text{C}$. Si un recipiente de $3,00 \text{ L}$ contiene inicialmente $0,0500 \text{ mol}$ de cada reactivo, la cantidad de HI (en moles) presente en el recipiente cuando se establece el equilibrio a $448 \text{ }^\circ\text{C}$ es:
- $0,0130$
 - $0,0146$
 - $0,0780$**
 - $0,0840$
22. El óxido de mercurio(II) se descompone por calentamiento según: $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\ell) + \text{O}_2(\text{g})$. La constante de equilibrio del proceso puede representarse como:
- $K = \frac{[\text{Hg}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2}$
 - $K = \frac{[\text{Hg}] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{HgO}]^2}$
 - $K = [\text{Hg}] \cdot [\text{O}_2]$
 - $K = [\text{O}_2]$**
23. Los siguientes equilibrios están desplazados hacia la derecha:
- $$\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{N}_2\text{H}_4$$
- $$\text{NH}_3 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Br}^-$$
- $$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{HBr} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{Br}^-$$
- Basado en esta información, el orden de la fortaleza de las especies ácidas es:
- $\text{HBr} > \text{N}_2\text{H}_5^+ > \text{NH}_4^+$**
 - $\text{N}_2\text{H}_5^+ > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_4^+$
 - $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{Br}^-$
 - $\text{N}_2\text{H}_5^+ > \text{HBr} > \text{NH}_4^+$
24. Sean las disoluciones acuosas que se obtienen al mezclar:
- I: 100 mL de HF $0,020 \text{ M}$ y 200 mL de NaF $0,2 \text{ M}$
- II: 50 mL de HCl $0,200 \text{ M}$ y 200 mL de NaCH_3COO $0,100 \text{ M}$ (acetato de sodio)
- III: 300 mL de ácido acético $0,100 \text{ M}$ y 100 mL de acetato de sodio $0,300 \text{ M}$
- Indicar las que son disoluciones reguladoras
- Constantes de acidez: $\text{HF}: 6,3 \times 10^{-4}$; Ácido acético: $1,8 \times 10^{-5}$
- I
 - III
 - II y III
 - Todas**
25. Disponemos de disoluciones $0,1 \text{ M}$ de ácido acético ($\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}$), HCl , acetato de potasio (KCH_3COO) y KCl . Ordene las disoluciones en orden creciente de pH
- $$K_a(\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}) = 1,8 \times 10^{-5}$$
- HCl , $\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}$, KCH_3COO , KCl
 - HCl , $\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}$, KCl , KCH_3COO**
 - $\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}$, HCl , KCH_3COO , KCl
 - $\text{H}-\text{CH}_3\text{COO}$, HCl , KCl , KCH_3COO
26. A una disolución que contiene $[\text{Br}^-] = [\text{Cl}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{AsO}_4^{3-}] = 0,1 \text{ M}$, añadimos lentamente otra que contiene iones Ag^+ , la sustancia que precipitara primero es:
- AgBr $K_s = 5,0 \times 10^{-13}$**
 - AgCl $K_s = 1,8 \times 10^{-10}$
 - Ag_2CO_3 $K_s = 8,1 \times 10^{-12}$
 - Ag_3AsO_4 $K_s = 1,0 \times 10^{-22}$

27. Si mezclamos volúmenes iguales de disoluciones acuosas de BaCl_2 y de NaF , ¿cuál de estas combinaciones **NO** dará un precipitado de BaF_2 ?

$$K_s(\text{BaF}_2) = 1,7 \times 10^{-7}$$

- BaCl_2 0,0050 M y NaF 0,040 M
- BaCl_2 0,020 M y NaF 0,015 M
- BaCl_2 0,015 M y NaF 0,020 M
- BaCl_2 0,020 M y NaF 0,0020 M**

28. La concentración de Mg^{2+} en una disolución 0,10 M de NaF saturada con MgF_2 a 25 °C es:

$$K_s[\text{MgF}_2] = 6,4 \times 10^{-9}$$

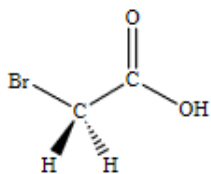
- 0,050
- $1,9 \times 10^{-3}$
- $6,4 \times 10^{-7}$**
- $1,2 \times 10^{-9}$

29. El número de isómeros del compuesto de fórmula $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ es:

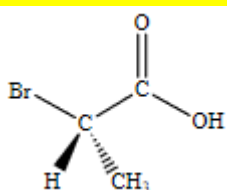
- 2
- 3**
- 4
- 5

30. La molécula que puede tener isomería óptica es:

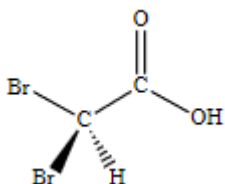
a.



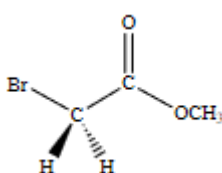
b.



c.



d.





Asturias – 2023

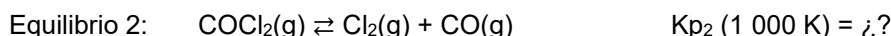
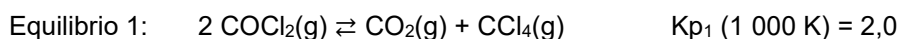
XXXVII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS – 2023

PROBLEMAS

PROBLEMA 1

El fosgeno, COCl_2 (CCl_2O), es un gas muy usado en la industria química para fabricar plásticos (poliuretanos y policarbonatos) y pesticidas. Lamentablemente, su fama deriva del uso que tuvo como arma en la guerra química que se llevó a cabo durante la I Guerra Mundial. El 19 de diciembre de 1915, las tropas alemanas utilizaron por primera vez este gas en Ypres (Bélgica) contra las tropas británicas, se usaron 88 tm de gas que causaron 1069 bajas y 120 muertos.

Pensando en su uso industrial, antes que bélico, es importante conocer su estabilidad. En las referencias bibliográficas consultadas, se indica que, en un recipiente cerrado, este gas puede descomponer a 1000 K según dos reacciones distintas, estableciéndose los siguientes equilibrios:



Para el segundo equilibrio no conocemos el valor de la constante, pero sabemos que cuando la presión de equilibrio del sistema a 1000 K es de 1 atm, el fosgeno está disociado en un 50 %

- A. **(8 puntos)** De los dos procesos descritos a 1000 K ¿en cuál es más estable el COCl_2 ? Razone la respuesta a partir de los datos citados en los párrafos anteriores.

Considere ahora los datos termodinámicos siguientes:

	$\text{CCl}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{CCl}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-219,1	—	-110,5	-95,7	-393,5
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	283,5	223,1	197,7	309,7	213,8

- B. **(8 puntos)** Estudie termodinámicamente los dos sistemas y, en función de este estudio, responda de nuevo sobre la estabilidad del COCl_2 , en los dos procesos descritos a 1000 K. Suponga que los valores de $\Delta_f H^\circ$ y de S° no cambian con la temperatura.

Suponga que en un recipiente introducimos COCl_2 y ocurren simultáneamente los dos procesos descritos a 1000 K.

- C. **(4 puntos)** Escriba el proceso global y calcule el valor de la constante de equilibrio a 1000 K y presión constante.

SOLUCIÓN

- A. **(8 puntos)** De los dos procesos descritos, ¿en cuál es más estable el COCl_2 ? Razone la respuesta a partir de los datos citados en los párrafos anteriores.

Será más estable el que tenga la reacción menos desplazada hacia la derecha, es decir el que tenga el menor valor de la constante de equilibrio o también para el que, partiendo de la misma cantidad inicial, tenga la menor extensión de la reacción. 2 puntos

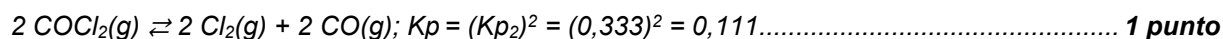
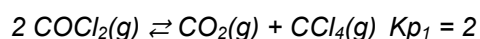
Opción 1: Cálculo de la constante K_{p2}

Supongamos que partimos de 1 mol de fosgeno, las cantidades en el equilibrio serán las de la tabla. **2 puntos**

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	
Inicial	1	—	—	
Reacciona	$-\alpha$	$+\alpha$	$+\alpha$	Moles totales
Equilibrio	$1-\alpha$	$+\alpha$	$+\alpha$	$1+\alpha$
Fracción molar	$\frac{1-\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+\alpha}$	
$p_i(1) / \text{atm}$	1/3	1/3	1/3	
Con $p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$, sustituyendo $\alpha = 0,5$ y $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, se obtienen estos valores.				

Como $K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}$, operando resulta: **$K_{p2} = 0,333$** **1 punto**

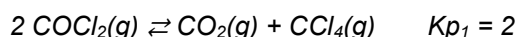
Para poder realizar la comparación necesitamos el primer miembro igual, luego



Como la constante del segundo equilibrio es mucho menor que la del primero, el segundo ocurre en menor extensión luego el fosgeno es más estable respecto a este equilibrio que respecto al primero. **2 puntos**

Opción 2: Cálculo de la extensión de la reacción

Será más estable el que tenga menor extensión de la reacción **1 punto**



Tomaremos como referencia 1 mol de sustancia para poder compararlo con el segundo equilibrio, las cantidades que intervienen son: **2 puntos**

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CCl}_4(\text{g})$	
Inicial	1	—	—	
Reacciona	$-2x$	$+x$	$+x$	Moles totales
Equilibrio	$1 - 2x$	$+x$	$+x$	1 mol
$x(\text{fracción molar})$	$1 - 2x$	$+x$	$+x$	
$p_i(1) / \text{atm}$	$1 - 2x$	$+x$	$+x$	
Con $p_i = x_i \cdot p_{\text{tot}}$, y $p_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$, se obtienen estos valores.				

La constante es $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CCl}_4}}{p_{\text{COCl}_2}^2}$; $2 = \frac{x^2}{(1-2x)^2}$ **1 punto**

y operando se halla una ecuación de segundo grado como $7x^2 - 8x + 2 = 0$, que resolviéndola da $x = 0,37$ moles (da otra solución mayor que la cantidad inicial por lo que debe despreciarse). **1 punto**

El avance de la reacción (1) hasta alcanzar el estado de equilibrio ha sido de 0,74 mol (quedan 0,26 mol de fosgeno). En la reacción (2), el avance de la reacción hasta alcanzar el estado de equilibrio es 0,5 mol

(quedan 0,5 mol de fosgeno). Es decir, la reacción (1) tiene lugar en una mayor extensión que la (2). Por tanto, el fosgeno es menos estable respecto a la reacción (1) que respecto a la reacción (2) **2 puntos**

- B. **(8 puntos)** Estudie termodinámicamente los dos sistemas y, en función de este estudio, responda de nuevo sobre la estabilidad del COCl_2 , en los dos procesos descritos a 1000 K.

Calcularemos la variación de energía libre de ambos procesos y deduciremos cuál es más espontáneo.



Cálculo de $\Delta_r H_1^0$ **1 punto**

$$\Delta_r H_1^0 = (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{CO}_2(\text{g})] + (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{CCl}_4(\text{g})] - (2) \cdot \Delta_f H^0[\text{COCl}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r H_1^0 = (1) \cdot (-393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (-95,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (2) \cdot (-219,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H_1^0 = -51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cálculo de $\Delta_r S_1^0$ **1 punto**

$$\Delta_r S_1^0 = (1) \cdot S^0[\text{CO}_2(\text{g})] + (1) \cdot S^0[\text{CCl}_4(\text{g})] - (2) \cdot S^0[\text{COCl}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r S_1^0 = (1) \cdot (213,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (309,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) - (2) \cdot (283,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_1^0 = -43,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Cálculo de la $\Delta_r G_1^0$ **1 punto**

$$\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0; \Delta_r G_1^0 = -51,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1000 \text{ K}) \cdot (-43,5 \times 10^{-3}) \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -7,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_1^0 = -7,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Cálculo de $\Delta_r H_2^0$ **1 punto**

$$\Delta_r H_2^0 = (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{Cl}_2(\text{g})] + (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{CO}(\text{g})] - (1) \cdot \Delta_f H^0[\text{COCl}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r H_2^0 = (1) \cdot (0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (-110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (1) \cdot (-219,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r H_2^0 = 108,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cálculo de $\Delta_r S_2^0$ **1 punto**

$$\Delta_r S_2^0 = (1) \cdot S^0[\text{Cl}_2(\text{g})] + (1) \cdot S^0[\text{CO}(\text{g})] - (1) \cdot S^0[\text{COCl}_2(\text{g})]$$

$$\Delta_r S_2^0 = (1) \cdot (223,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) + (1) \cdot (197,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}) - (1) \cdot (283,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S_2^0 = 137,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

Cálculo de $\Delta_r G_2^0$ **1 punto**

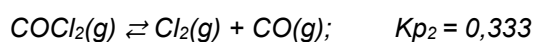
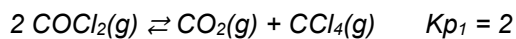
$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0; \Delta_r G_2^0 = 108,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (1000 \text{ K}) \cdot (137,3 \times 10^{-3}) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = -28,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_2^0 = -28,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

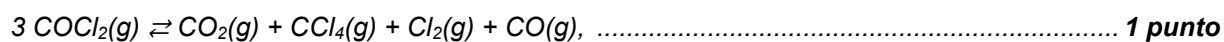
Es más espontánea la segunda, luego termodinámicamente el COCl_2 es más inestable frente a la descomposición en cloro y monóxido de carbono que frente a la descomposición en dióxido de carbono y tetracloruro de carbono. **2 puntos**

C. **(4 puntos)** Escriba el proceso global y calcule el valor de la constante de equilibrio a 1000 K y presión constante.

Los procesos que ocurren son:



El proceso global será la suma de los dos anteriores:



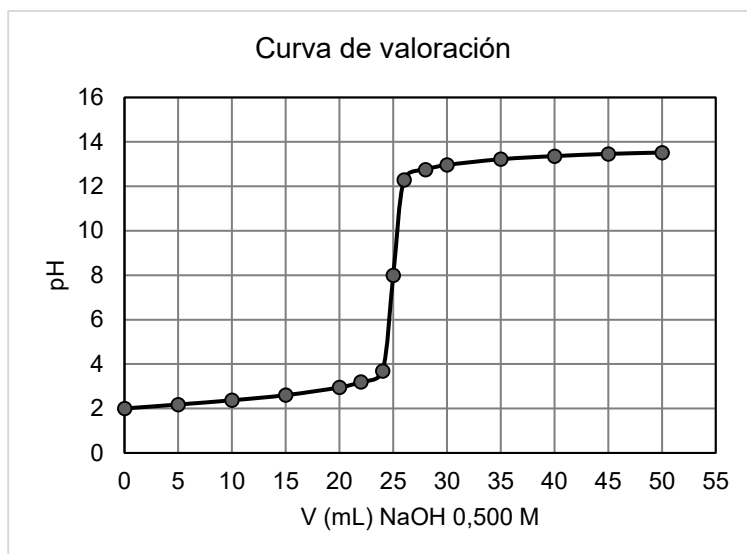
con una constante de equilibrio como: **3 puntos**

$$K = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CCl}_4} \cdot p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{p_{\text{COCl}_2}^3} = Kp_1 \cdot Kp_2 = 0,67$$

PROBLEMA 2

Uno de los problemas más comunes con los que se enfrenta un estudiante de química en los niveles preuniversitarios, es caracterizar un ácido mediante una valoración ácido – base, usando un hidróxido de concentración conocida y un indicador.

- A. (4 puntos) Realice un esquema del montaje experimental preparado para realizar esta experiencia en el laboratorio indicando el nombre del material utilizado y la ubicación de cada sustancia usada en el experimento



Disponemos de una muestra de 100 mL de una disolución acuosa de un ácido débil de concentración desconocida que se valora con hidróxido de sodio 0,500 M. Se van añadiendo diferentes volúmenes de la base y midiendo el pH de la disolución resultante en cada caso, obteniendo una curva de valoración como la de la figura adjunta.

- B. (4 puntos) Indique razonadamente si el ácido valorado es monoprótico (HA) o diprótico (H₂A)

En el laboratorio disponemos de varios indicadores con las características indicadas en la tabla adjunta.

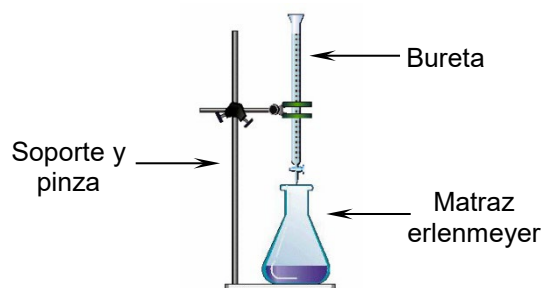
Indicador	Intervalo de pH	Cambio de color	
		Ácido	Básico
Azul de bromofenol	3,0 – 4,6	Amarillo	Azul
Azul de bromotimol	6,0 – 7,6	Amarillo	Azul
Rojo de fenol	6,6 – 8,0	Amarillo	Rojo
Fenolftaleína	8,2 – 10,0	Incoloro	Rosa

- C. (4 puntos) Indique razonadamente cual, o cuales, de estos indicadores sería aconsejable usar en la valoración realizada

- D. (8 puntos) Calcule el valor de la concentración inicial del ácido y de su constante de acidez

SOLUCIÓN

- A. (4 puntos) Realice un esquema del montaje experimental preparado para realizar esta experiencia en el laboratorio indicando el nombre del material utilizado y la ubicación de cada sustancia usada en el experimento



El esquema es el de la figura (no sería relevante el que pongan soporte y pinza).

2 puntos

Respecto a los reactivos que intervienen, en la bureta se añadiría la disolución de NaOH y en el matraz erlenmeyer la disolución del ácido y las gotas del indicador.....

2 puntos

- B. (4 puntos) Indique razonadamente si el ácido valorado es monoprótico (HA) o diprótico (H₂A)

Dado que la gráfica presenta solo un salto para la neutralización será un ácido monoprótico HA **4 puntos**

- C. (4 puntos) Indique razonadamente cual, o cuales, de estos indicadores sería aconsejable usar en la valoración realizada

El salto de pH cerca del punto final de la neutralización es aproximadamente entre 4 y 12.....

2 puntos

por lo que servirían perfectamente tanto el azul de bromotimol como el rojo de fenol como la fenolftaleína, aunque, debido a la variación en la coloración, sería más aconsejable la fenolftaleína.....

2 puntos

- D. (8 puntos) Calcule el valor de la concentración inicial del ácido y la constante de acidez

Cálculo de la concentración del ácido

4 puntos

La reacción es $HX(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaX(ac) + H_2O(ac)$

El punto de equivalencia ocurre en pH = 8 con un volumen de la disolución de NaOH de 25 mL.

Según la estequiometría de la reacción:

$$25 \text{ mL dis NaOH} \times \frac{1 \text{ L dis NaOH}}{10^3 \text{ mL dis NaOH}} \times \frac{0,500 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L dis NaOH}} \times \frac{1 \text{ mol HA}}{1 \text{ mol NaOH}} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol HA}$$

Y como está en un volumen de 100 mL = 0,100 L, la concentración será:

$$\frac{1,25 \times 10^{-2} \text{ mol HA}}{0,100 \text{ L dis}} = 0,125 \text{ M}$$

Cálculo de la constante de acidez

4 puntos

El pH inicial es pH = 2, con lo que la concentración de $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} \text{ M}$

Equilibrio en disolución es: $HX(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + X^-(ac)$

Concentraciones en disolución $[H_3O^+] = [X^-] = 10^{-2} \text{ M}$; $[HX] = 0,125 - 0,01 = 0,115 \text{ M}$, con lo que:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [A^-]}{[HA]} = \frac{(10^{-2})^2}{0,115} = 8,7 \times 10^{-4}$$

PROBLEMA 3

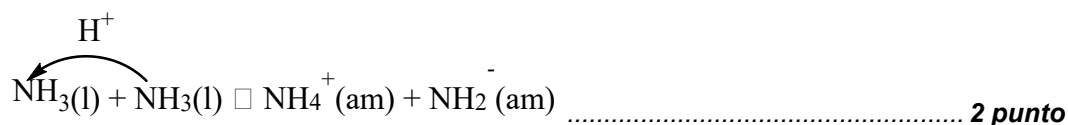
Aunque muchas reacciones químicas transcurren en agua, con frecuencia es necesario utilizar otros disolventes, como por ejemplo el amoníaco líquido (punto de ebullición $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$), que experimenta un proceso de autoprotólisis semejante al del agua, lo que hace que muchas de las reacciones químicas que tienen lugar en el agua presenten reacciones análogas en amoníaco líquido.

- (4 puntos)** Escriba la ecuación química que representa la autoprotólisis del amoníaco
- (4 puntos)** Nombre y escriba las fórmulas de las especies de ácido y de base conjugados que resultan de la autoprotólisis del amoníaco líquido
- (2 puntos)** La constante de autoprotólisis del amoníaco es $K_{am} = 1 \cdot 10^{-33}$ a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando las concentraciones se expresan en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule el valor de pK_{am} a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (6 puntos)** Calcule la molaridad de los iones amonio en el amoníaco líquido a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$
- (4 puntos)** Escriba la notación de los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoníaco líquido y calcule sus valores para $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Qué relación existe entre esos parámetros y el valor de pK_{am} ?

SOLUCIÓN

- (4 puntos)** Escriba la ecuación química que representa la autoprotólisis del amoníaco

Consistirá en la transferencia de un H^+ entre dos moléculas de amoníaco (una actúa como ácido y la otra como base) **2 puntos**



- (4 puntos)** Nombre y escriba las fórmulas de las especies de ácido y de base conjugados que resultan de la autoprotólisis del amoníaco líquido

Ácido conjugado del amoníaco será el resultante de captar el H^+ : $\text{NH}_4^+(\text{am})$ Cation amonio **2 puntos**

Base conjugada del amoníaco será la resultante de ceder el H^+ : $\text{NH}_2^-(\text{am})$ Anión amida **2 puntos**

- (2 puntos)** La constante de autoprotólisis del amoníaco es $K_{am} = 1,0 \times 10^{-33}$ a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando las concentraciones se expresan en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule el valor de pK_{am} a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$

Como $K_{am} = 1,0 \times 10^{-33}$, $pK_{am} = -\log K_{am} = 33$ **2 puntos**

- (6 puntos)** Calcule la molaridad de los iones amonio en el amoníaco líquido a $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$

Como $K_{am} = 1,0 \times 10^{-33} = [\text{NH}_4^+]_{eq} \cdot [\text{NH}_2^-]_{eq}$ **2 puntos**

Puesto que en el amoníaco líquido puro: $[\text{NH}_4^+]_{eq} = [\text{NH}_2^-]_{eq}$ **2 puntos**

$[\text{NH}_4^+]_{eq} = \sqrt{K_{am}} = 3,16 \times 10^{-17} \text{ M}$ **2 puntos**

- (4 puntos)** Escriba la notación de los parámetros equivalentes a pH y pOH del agua en el amoníaco líquido y calcule sus valores para $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Qué relación existe entre esos parámetros y el valor de pK_{am} ?

$p\text{NH}_4 = -\log[\text{NH}_4^+] = 16,5$ **1 punto**

$p\text{NH}_2 = -\log[\text{NH}_2^-] = 16,5$ **1 punto**

$p\text{NH}_4 + p\text{NH}_2 = pK_{am}$ **2 puntos**