



CONCURSO NACIONAL DE QUÍMICA 2019

RESPUESTAS A LOS PROBLEMAS

“En los momentos de crisis, sólo la imaginación es más importante que el conocimiento.”

Albert Einstein



Ministerio de Educación
República de Cuba



Índice

Constantes, conversiones y ecuaciones.....	3
Pregunta 1. Misceláneas (20 ptos).....	4
Pregunta 2. Cinética química (15 ptos).....	6
Pregunta 3. Estequiometría I (15 ptos).....	9
Pregunta 4. Estequiometría II (15 ptos).....	12
Pregunta 5. Estructura y enlace (20 ptos).....	15
Pregunta 6. Termoquímica (15 ptos).....	18
Pregunta 7. Disoluciones (15 ptos).....	20
Pregunta 8. Equilibrio iónico (20 ptos).....	23
Pregunta 9. Electroquímica (15 ptos).....	26
Pregunta 10. Química orgánica I (15 ptos).....	29
Pregunta 11. Química orgánica II (20 ptos).....	31

Distribución de las preguntas por día de examen y grado

	Primer día	Segundo día
10mo	Preguntas 1, 2 y 3	Preguntas 4, 5 y 6
11no	Preguntas 1, 2 y 3	Preguntas 7, 8 y 9
12mo	Preguntas 1, 2 y 3	Preguntas 9, 10 y 11

Autor

MSc. Gerardo Manuel Ojeda Carralero

Revisión

MSc. Luis Enrique Guerra Castaño

CONSTANTES, CONVERSIONES Y ECUACIONES

Constante de Avogadro	$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ecuación del gas ideal	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$
Constante de los gases	$R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Primer Principio de la Termodinámica	$Q = \Delta E + W$
Cero en la escala Celsius	273,15 K	Energía de Gibbs	$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$
Constante de Faraday	$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ecuación de Nernst	$E = E^\circ - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{\text{red}}}{C_{\text{ox}}} \right)$
Producto iónico del agua a 25 °C	$K_W = 1,00 \cdot 10^{-14}$	Ecuación de Arrhenius	$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$
Condiciones estándar	$p^\circ = 100 \text{ kPa}$ $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K^\circ = -z \cdot F \cdot \Delta E^\circ$
$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ L} = 1 \text{ W} \cdot 1 \text{ s}$		$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$	

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

1 1A																18 8A																													
1 H 1.008												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He 4.003																												
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																												
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																												
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																												
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3																												
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)																												
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (269)	111 Rg (272)	112 Uub (277)		114 Uuq (277)		116 Uuh (277)		118 Uuo (277)																												
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce 140.1</td> <td>59 Pr 140.9</td> <td>60 Nd 144.2</td> <td>61 Pm (145)</td> <td>62 Sm 150.4</td> <td>63 Eu 152.0</td> <td>64 Gd 157.3</td> <td>65 Tb 158.9</td> <td>66 Dy 162.5</td> <td>67 Ho 164.9</td> <td>68 Er 167.3</td> <td>69 Tm 168.9</td> <td>70 Yb 173.0</td> <td>71 Lu 175.0</td> </tr> <tr> <td>90 Th 232.0</td> <td>91 Pa 231.0</td> <td>92 U 238.0</td> <td>93 Np (237)</td> <td>94 Pu (244)</td> <td>95 Am (243)</td> <td>96 Cm (247)</td> <td>97 Bk (247)</td> <td>98 Cf (251)</td> <td>99 Es (252)</td> <td>100 Fm (257)</td> <td>101 Md (258)</td> <td>102 No (259)</td> <td>103 Lr (262)</td> </tr> </table>																		58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0																																
90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)																																

Pregunta 1. Misceláneas (20 puntos)

1.1	...	Total	Total
1	idem	20	20
1	idem	20	20

Seleccione la respuesta correcta en cada caso.

1.1. Elemento con siete electrones en orbitales de tipo "s":

A) Na	B) N	C) Fr	D) Cu
-------	------	--------------	-------

1.2. Forman un precipitado amarillo al reaccionar:

A) AgNO ₃ y K ₂ CrO ₄	B) KI y Pb(NO₃)₂	C) CaCl ₂ y NaOH	D) FeSO ₄ y KOH
--------------------------------------------------------	-----------------------------------------------	-----------------------------	----------------------------

1.3. Elemento que tiene la mayor energía de ionización secundaria:

A) Be	B) Mg	C) Ca	D) Sr
--------------	-------	-------	-------

1.4. Molécula angular:

A) NH₃	B) BeCl ₂	C) SnCl ₂	D) C ₂ H ₂
--------------------------	----------------------	----------------------	----------------------------------

1.5. Especie diamagnética con orden de enlace igual a 1:

A) O ₂	B) O₂²⁻	C) N ₂	D) O ₂ ⁻
-------------------	--------------------------------------	-------------------	--------------------------------

1.6. La hibridación del átomo central es sp³d:

A) SF₄	B) IF ₅	C) CF ₄	D) PF ₃
--------------------------	--------------------	--------------------	--------------------

1.7. Elemento de mayor afinidad electrónica:

A) S	B) P	C) Si	D) Al
-------------	------	-------	-------

1.8. Sustancia que posee elevadas temperaturas de fusión y ebullición:

A) LiCl	B) PH ₃	C) Na	D) HBr
----------------	--------------------	-------	--------

1.9. Ion de mayor tamaño:

A) K ⁺	B) Cl ⁻	C) Ca ²⁺	D) S²⁻
-------------------	--------------------	---------------------	--------------------------

1.10. Gas más denso que el aire:

A) CO	B) CH ₄	C) H₂S	D) N ₂
-------	--------------------	--------------------------	-------------------

1.11. Sustancia que presenta la mayor temperatura de ebullición:

A) H₂O	B) HF	C) NH ₃	D) HCl
--------------------------	-------	--------------------	--------

1.12. Molécula apolar:

A) IF	B) IF ₃	C) IF ₅	D) IF₇
-------	--------------------	--------------------	--------------------------

1.13. Útil que se emplea para preparar disoluciones de concentración exacta:

A) pipeta	B) vaso de precipitados	C) erlenmeyer	D) matraz aforado
-----------	-------------------------	---------------	--------------------------

1.14. Todos los átomos de carbono tienen hibridación sp³ en:

A) 2-buteno	B) etoxietano	C) butanona	D) etanoato de etilo
-------------	----------------------	-------------	----------------------

1.15. Se puede representar mediante tres estructuras resonantes donde las cargas formales toman únicamente los valores -1, 0, +1:

A) ClO ₄ ⁻	B) SO₃²⁻	C) HCO ₃ ⁻	D) BrO ₂ ⁻
----------------------------------	---------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

1.16. Sustancia más soluble en agua:

A) H ₂ S	B) Ca(OH) ₂	C) O ₂	D) CH₃CH₂OH
---------------------	------------------------	-------------------	------------------------------------------

1.17. Elemento cuyos átomos toman coloración verde a la llama:

A) Ca	B) Cu	C) K	D) Pb
-------	--------------	------	-------

1.18. Elemento imposible de conservar en estado sólido durante los meses de verano en Cuba:

A) Sr	B) Ga	C) Na	D) Os
-------	--------------	-------	-------

1.19. Metal noble:

A) Mn	B) Rb	C) Zn	D) Pt
-------	-------	-------	--------------

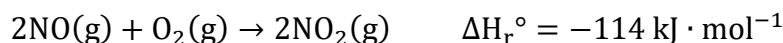
1.20. Proceso redox:

A) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ac}) + 2\text{HCl}(\text{ac}) = \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}(\text{ac})$
B) $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{ac}) = \text{CaCl}_2(\text{ac}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
C) $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) = \text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{ac})$
D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{ac}) + 2\text{KOH}(\text{ac}) = 2\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}$

Pregunta 2. Cinética química (15 puntos)

2.1	2.2	2.3	2.4	Total	Total
12	7	3	8	30	15
12	7	3	8	30	15

La reacción siguiente ocurre cuando un auto libera monóxido de nitrógeno a la atmósfera.



2.1. Encuentre la ley de la velocidad de la reacción y calcule el valor de la constante de velocidad, con los datos cinéticos que se ofrecen.

Experimento	Concentración inicial ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		$-\text{dc}(\text{NO})/\text{dt}_{\text{inicial}}$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	NO	O ₂	
1	0,012	0,020	0,102
2	0,024	0,020	0,407
3	0,024	0,040	0,816

$$v = k \cdot c^a(\text{NO}) \cdot c^b(\text{O}_2)$$

$$v = -1/2 \cdot \text{dc}(\text{NO})/\text{dt} \quad \text{por la relación estequiométrica}$$

$$\frac{\text{Exp 1}}{\text{Exp 2}} \quad \frac{1/2 \cdot 0,102}{1/2 \cdot 0,407} = \frac{k \cdot 0,012^a \cdot 0,020^b}{k \cdot 0,024^a \cdot 0,020^b}$$

$$0,251 = 0,5^a \quad \rightarrow \quad a = 2 \quad \text{3 marcas}$$

$$\frac{\text{Exp 2}}{\text{Exp 3}} \quad \frac{1/2 \cdot 0,407}{1/2 \cdot 0,816} = \frac{k \cdot 0,024^a \cdot 0,020^b}{k \cdot 0,024^a \cdot 0,040^b}$$

$$0,499 = 0,5^b \quad \rightarrow \quad b = 1 \quad \text{3 marcas}$$

$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) \quad \text{3 marcas}$$

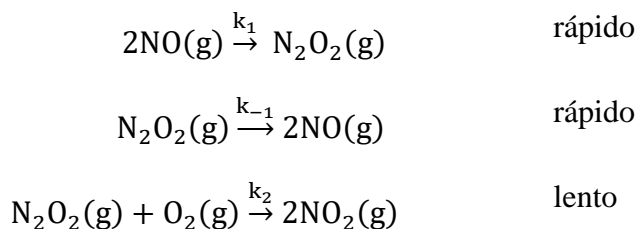
En el experimento 1

$$k = \frac{v}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{1/2 \cdot 0,102}{0,012^2 \cdot 0,020} = 1,77 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{3 marcas}$$

No se exige que se calcule la constante promedio.

Si no se tiene en cuenta el factor de $1/2$ que relaciona la velocidad de reacción con la velocidad de consumo de NO para el cálculo de la constante de velocidad, se penalizará con 2 marcas. No es necesario tener en cuenta este factor para calcular los órdenes de reacción parciales.

Para la reacción anterior se ha propuesto el siguiente mecanismo.



2.2. Encuentre una expresión para la velocidad de la reacción en función de las constantes de los pasos individuales y de las concentraciones de los reaccionantes. Asuma condiciones estacionarias para los intermediarios.

Solución 1: La velocidad de la reacción depende principalmente del paso lento

$$v = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) \quad 1 \text{ marca}$$

Suponiendo condiciones estacionarias para el N_2O_2

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_2)}{dt} = 0 = k_1 \cdot c^2(\text{NO}) - k_{-1} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) \quad 3 \text{ marcas}$$

$$\frac{k_1 \cdot c^2(\text{NO})}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)} = c(\text{N}_2\text{O}_2) \quad 1 \text{ marca}$$

$$v = k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) = \frac{k_2 \cdot k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)} \quad 2 \text{ marcas}$$

Se acepta llegar a la expresión anterior a partir de la relación $v = \frac{1}{2} \cdot dc(\text{NO})/dt$.

Solución 2: Encontrar una expresión para la velocidad de consumo de NO

$$dc(\text{NO})/dt = 2k_{-1} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) - 2k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \quad 1 \text{ marca}$$

$$\frac{dc(\text{N}_2\text{O}_2)}{dt} = 0 = k_1 \cdot c^2(\text{NO}) - k_{-1} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) - k_2 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{O}_2) \quad 3 \text{ marcas}$$

$$\frac{k_1 \cdot c^2(\text{NO})}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)} = c(\text{N}_2\text{O}_2) \quad 1 \text{ marca}$$

$$\frac{dc(\text{NO})}{dt} = 2k_{-1} \cdot c(\text{N}_2\text{O}_2) - 2k_1 \cdot c^2(\text{NO}) = \frac{2k_{-1} \cdot k_1 \cdot c^2(\text{NO})}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)} - 2k_1 \cdot c^2(\text{NO})$$

$$\frac{dc(\text{NO})}{dt} = \frac{2k_{-1} \cdot k_1 \cdot c^2(\text{NO}) - 2k_1 \cdot c^2(\text{NO}) - 2k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot k_2 \cdot c(\text{O}_2)}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)}$$

$$\frac{dc(\text{NO})}{dt} = - \frac{2 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}{k_{-1} + k_2 \cdot c(\text{O}_2)} \quad 2 \text{ marcas}$$

2.3. ¿Bajo qué condiciones experimentales la expresión encontrada por usted en 2.2 es igual a la ley de la velocidad?

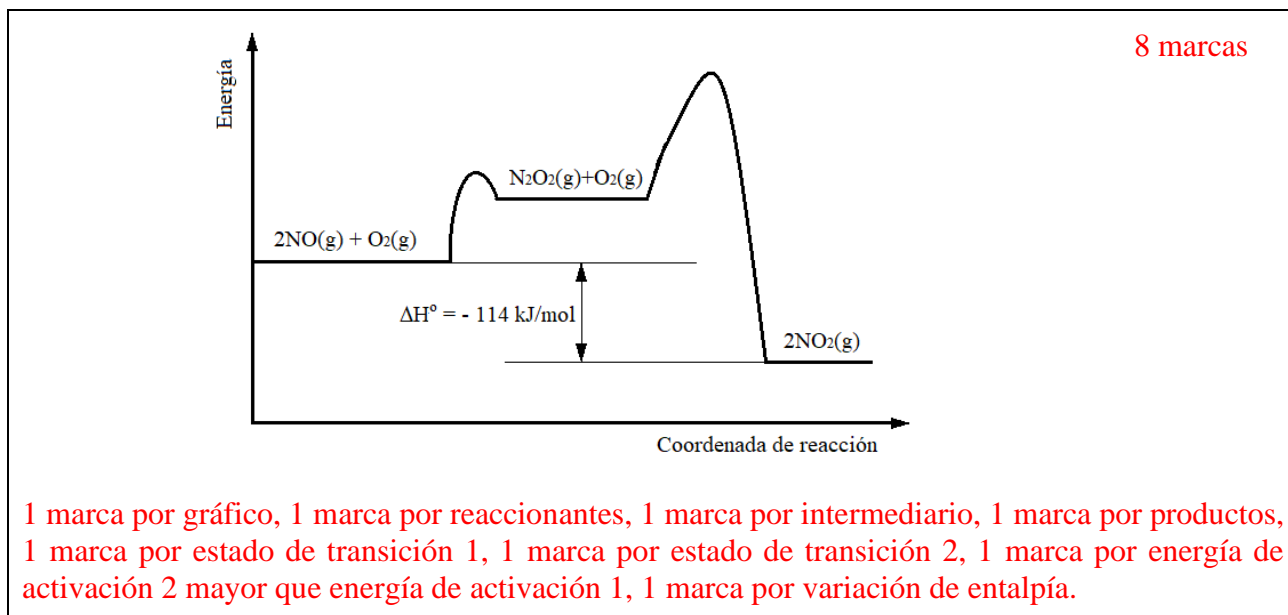
$$v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) \text{ cuando } k_{-1} \ll k_2 \cdot c(\text{O}_2).$$

1 marca

Esto ocurre si la concentración de dioxígeno es pequeña.

2 marcas

2.4. Dibuje la forma aproximada de un diagrama de energía *versus* avance de reacción que se corresponda con el mecanismo anteriormente planteado. Señale la variación de entalpía de reacción.



Pregunta 3. Estequiometría I (15 puntos)

3.1	3.2	Total	Total
15	15	30	15
15	15	30	15

Un método para determinar la fórmula empírica de un compuesto orgánico consiste en realizar la combustión completa de una muestra y analizar la mezcla de productos que se obtiene. El resultado de la combustión de las sustancias orgánicas con dióxigeno depende de las condiciones en que se lleve a cabo. Cuando ocurre en exceso de dióxigeno se forma dióxido de carbono y agua; pero si el dióxigeno se encuentra en defecto o átomos de elementos distintos del carbono o el hidrógeno están presentes, se obtienen otros productos. A continuación se describen dos situaciones en las que se empleó este método.

I- Una muestra de 4,71 g de una sustancia orgánica sólida **A** se introdujo en un recipiente previamente evacuado de 2,00 L de capacidad. En el recipiente se agregó dióxigeno hasta alcanzarse una presión de 390,4 kPa a 25 °C. Después de la ignición, se obtuvo un residuo sólido de color negro y masa 0,240 g. Además, se formó 11,0 g de dióxido de carbono y 2,70 g de agua, y se comprobó que todo el dióxigeno había sido consumido.

3.1. Encuentre la fórmula empírica de **A** si se conoce que está formada por carbono, hidrógeno y oxígeno. Desprecie la presión de vapor del agua y el volumen de los sólidos.

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{390,4 \cdot 2}{8,314 \cdot 298,15} = 0,315 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$m(\text{O}_2) = 0,315 \cdot 32 = 10,08 \text{ g} \quad 1 \text{ marca}$$

$$m(\text{O}_2) + m(\text{A}) = 10,08 + 4,71 = 14,79 \text{ g} \quad 1 \text{ marca}$$

Los productos de la combustión incompleta son C, CO, CO₂ y H₂O.

$$14,79 = m(\text{C}) + m(\text{CO}) + m(\text{CO}_2) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad \text{por la Ley de conservación de la masa}$$

$$m(\text{CO}) = 14,79 - m(\text{C}) - m(\text{CO}_2) - m(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CO}) = 14,79 - 0,240 - 11,0 - 2,70 = 0,85 \text{ g} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$n(\text{CO}) = \frac{0,85}{12 + 16} = 0,0304 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{C}) = \frac{0,240}{12} = 0,0200 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{11,0}{12 + 2 \cdot 16} = 0,0250 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2,70}{2 \cdot 1 + 16} = 0,0150 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{C})_A = n(\text{C}) + n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2) = 0,020 + 0,0304 + 0,025 = 0,0754 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

$n(\text{H})_A = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 0,0150 = 0,300 \text{ mol}$	1 marca
$n(\text{O})_A = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}) + 2 \cdot n(\text{CO}_2) - 2 \cdot n(\text{O}_2)$	
$n(\text{O})_A = 0,150 + 0,0304 + 2 \cdot 0,250 - 2 \cdot 0,315 = 0,0504 \text{ mol}$	2 marcas
$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 0,300:0,300:0,0504 = 6:6:1 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	2 marcas

II- La combustión completa de una mezcla líquida de dos alcanos **B** y **C** originó 61,6 g de dióxido de carbono y 29,7 g de agua. **B** es el homólogo superior (tiene un átomo de carbono más en su fórmula molecular) de **C**. Se conoce que la relación entre las cantidades de sustancias de **B** y de **C** en la mezcla es de 3:2, respectivamente.

3.2. Encuentre las fórmulas moleculares de **B** y **C**.

Como B es el homólogo superior de C ,	
Sean $\text{C} = \text{C}_a\text{H}_{2a+2}$ y $\text{B} = \text{C}_{a+1}\text{H}_{2a+4}$	2 marcas
Combustión de C : $\text{C}_a\text{H}_{2a+2}(\text{l}) \rightarrow a\text{CO}_2(\text{g}) + (a + 1)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1 marca
Combustión de B : $\text{C}_{a+1}\text{H}_{2a+4}(\text{l}) \rightarrow (a + 1)\text{CO}_2(\text{g}) + (a + 2)\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1 marca
$n(\text{CO}_2) = \frac{61,6}{12 + 2 \cdot 16} = 1,40 \text{ mol}$	1 marca
$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{29,7}{2 \cdot 1 + 16} = 1,65 \text{ mol}$	1 marca
$n(\text{H}_2\text{O}) = (a + 2) \cdot n(\text{B}) + (a + 1) \cdot n(\text{C})$	1 marca
$n(\text{CO}_2) = (a + 1) \cdot n(\text{B}) + a \cdot n(\text{C})$	1 marca
Solución 1	
$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{CO}_2)} = \frac{(a + 2) \cdot n(\text{B}) + (a + 1) \cdot n(\text{C})}{(a + 1) \cdot n(\text{B}) + a \cdot n(\text{C})}$	1 marca
Sustituyendo $n(\text{B}) = 3/2 \cdot n(\text{C})$	
$\frac{1,65}{1,40} = \frac{(a + 2) \cdot 1,5 \cdot n(\text{C}) + (a + 1) \cdot n(\text{C})}{(a + 1) \cdot 1,5 \cdot n(\text{C}) + a \cdot n(\text{C})}$	1 marca
$1,18 = \frac{1,5a + 3 + a + 1}{1,5a + 1,5 + a} = \frac{2,5a + 4}{2,5a + 1,5}$	
$2,95a + 1,77 = 2,5a + 4 \rightarrow a = 4,96 \approx 5$	1 marca
$\text{C} = \text{C}_5\text{H}_{12} \quad \text{B} = \text{C}_6\text{H}_{14}$	4 marcas

Solución 2

Sustituyendo $n(B) = 3/2 \cdot n(C)$

$$\left. \begin{aligned} 1,65 &= (a + 2) \cdot 3/2 \cdot n(C) + (a + 1) \cdot n(C) \\ 1,40 &= (a + 1) \cdot 3/2 \cdot n(C) + a \cdot n(C) \end{aligned} \right\} \quad 1 \text{ marca}$$

$$\left. \begin{aligned} 1,65 &= 2,5 \cdot a \cdot n(C) + 4 \cdot n(C) \\ 1,40 &= 2,5 \cdot a \cdot n(C) + 1,5 \cdot n(C) \end{aligned} \right\}$$

Restando la segunda ecuación de la primera se obtiene,

$$0,25 = 2,5 \cdot n(C) \quad \rightarrow \quad n(C) = 0,1 \text{ mol} \quad 1 \text{ marca}$$

Sustituyendo en la primera ecuación,

$$1,65 = 2,5 \cdot a \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,1$$

$$1,65 = 0,25 \cdot a + 0,4 \quad \rightarrow \quad a = 5 \quad 1 \text{ marca}$$

$$C = C_5H_{12} \quad B = C_6H_{14} \quad 4 \text{ marcas}$$

Pregunta 4. Estequiometría II (15 puntos)

4.1	4.2	4.3	4.4	Total	Total
14	3	3	10	30	15
14	3	3	10	30	15

Los compuestos derivados de los alótropos del carbono fullereno y grafito atraen el interés de los investigadores en el campo de las ciencias de los materiales.

El buckminsterfullereno (C_{60} , el fullereno más abundante) puede formar sales de fórmula general M_nC_{60} ; donde M es un metal y n es un número entero. El interés en estos compuestos se incrementó dramáticamente al comprobarse que muchos son buenos conductores eléctricos en estado sólido. Por ejemplo, cierto metal alcalino X se combina con C_{60} en distintas proporciones para formar las sales A y B , que contienen 14,0% y 24,6% (en masa) de metal, respectivamente. A es conductor al estado sólido y superconductor por debajo de 19,3 K, mientras que B es un aislante.

4.1. Encuentre al metal X y las fórmulas de A y B .

En compuestos de fórmula X_nC_{60} , la fracción másica del metal es

$$\omega = \frac{n \cdot A_r(X)}{n \cdot A_r(X) + 60 \cdot 12} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$\omega \cdot n \cdot A_r(X) + \omega \cdot 60 \cdot 12 = n \cdot A_r(X)$$

$$\frac{\omega \cdot 720}{(1 - \omega) \cdot n} = A_r(X) \quad 2 \text{ marcas}$$

En la sal A , $\omega = 0,14$

Para $n = 1$ $A_r(X) = 117,2$ $X = ?$

Para $n = 2$ $A_r(X) = 58,6$ $X = Co$ No es un metal alcalino.

Para $n = 3$ $A_r(X) = 58,6$ $X = K$ 2 marcas

En la sal B , $\omega = 0,246$

Para $n = 1$ $A_r(X) = 234,9$ $X = ?$

Para $n = 2$ $A_r(X) = 117,5$ $X = ?$

Para $n = 3$ $A_r(X) = 78,3$ $X = ?$

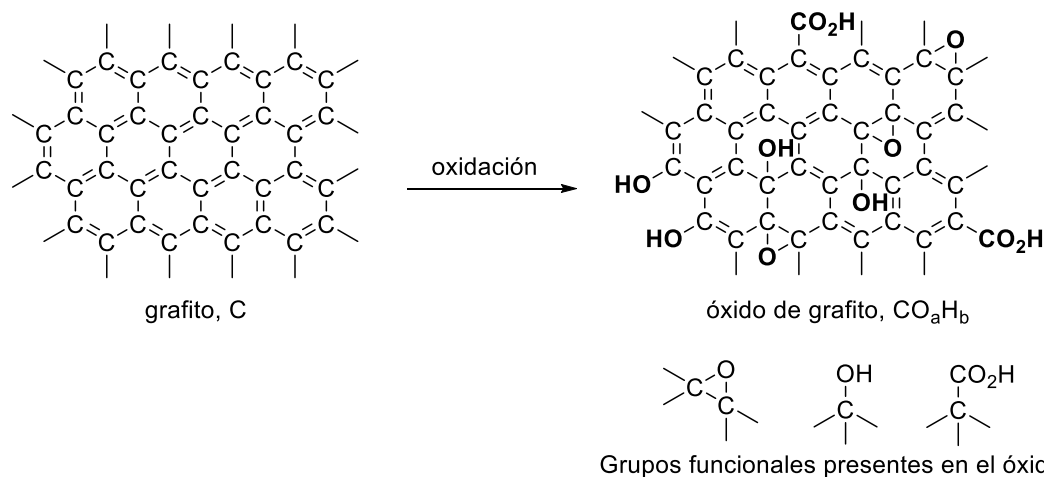
Para $n = 4$ $A_r(X) = 58,7$ $X = Co$

Para $n = 5$ $A_r(X) = 46,98$ $X = ?$

Para $n = 6$ $A_r(X) = 39,2$ $X = K$ 2 marcas

$M = K$ $A = K_3C_{60}$ $B = K_6C_{60}$ 6 marcas

El óxido de grafito (OG) se obtiene mediante tratamiento del grafito con agentes oxidantes fuertes. En el OG las capas de hexágonos de átomos de carbono contienen átomos de oxígeno contenidos en forma de distintos grupos funcionales. En los años recientes el OG ha atraído mucha atención como un posible precursor del grafeno, un nanomaterial de carbono de dos dimensiones con propiedades eléctricas únicas. La fórmula molecular del OG es CO_aH_b , donde los subíndices **a** y **b** dependen del método de oxidación.



El modelo más simple para las hojas de OG, el modelo de Hoffman, supone que solo un grupo funcional (-O-) se forma en el plano de carbono como resultado de la oxidación del grafito.

4.2. Calcule **a** en la fórmula CO_a de una muestra de OG en la que el 25% de los átomos de carbono están oxidados (o sea, que están enlazados a un átomo de oxígeno). Asuma válido el modelo de Hoffman.

Sea la cantidad de átomos de carbono igual a 1 mol, la cantidad de átomos oxidados coincide con la cantidad de enlaces C-O y es 0,25 mol. La cantidad de átomos de oxígeno será la mitad de la cantidad de enlaces C-O, 0,125 mol. La fórmula del OG referido es

$\text{CO}_{0,125}$

3 marcas

4.3. ¿Cuál es el máximo valor que puede tomar **a** en el modelo de Hoffman?

El máximo valor se alcanzará cuando todos los átomos de carbono estén oxidados, o sea, enlazados a un átomo de oxígeno. En ese caso la cantidad de enlaces C-O será 1 mol y la cantidad de átomos de oxígeno 0,5 mol. La fórmula del OG referido es

$\text{CO}_{0,5}$

3 marcas

Un modelo más actualizado de una lámina de OG, el modelo de Lerf-Klinowski, considera que los átomos de oxígeno constituyen tres grupos funcionales (-O-, -OH, -COOH; ver en la figura).

4.4. Calcule la cantidad de átomos de carbono (en %) que **no** están oxidados en una lámina de OG de fórmula $\text{CO}_{0,42}\text{H}_{0,20}$. Suponga que existe la misma cantidad de grupos -OH y -COOH.

Como los átomos de hidrógeno están presentes solo en los grupos hidroxilo (OH) y carboxilo (CO_2H), la cantidad de estos grupos es 0,10 mol cada uno.

La cantidad de átomos de oxígeno en grupos de tipo epóxido es la que no está presente en los grupos hidroxilo y carboxilo: $0,42 - 0,10 - 2 \cdot 0,10 = 0,12$ mol. 2 marcas

Los átomos de carbono oxidados son los que se encuentran unidos a átomos de oxígeno: dos por cada grupo epóxido y uno por cada grupo hidroxilo o carboxilo: $2 \cdot 0,12 + 0,10 + 0,10 = 0,44$ mol 2 marcas

La cantidad de átomos de carbono que no están oxidados será: 0,56 mol, el 56% 2 marcas

Pregunta 5. Estructura y enlace (20 puntos)

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total	Total
5	3	2	2	2	3	6	7	4	6	40	20
5	3	2	2	2	3	6	7	4	6	40	20

El boro se presenta en la naturaleza en los minerales bórax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y kernita, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a partir de los cuales se obtiene el elemento químico impuro. El bórax se convierte a ácido bórico por reacción con ácido clorhídrico y luego a óxido de boro mediante deshidratación. El óxido se reduce con magnesio, se lava con álcalis y luego con ácido fluorhídrico. En contraste, el boro puro se obtiene por reducción del tribromuro de boro con dihidrógeno.

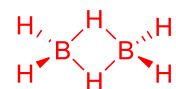
5.1. Formule las ecuaciones químicas correspondientes a las reacciones anteriormente descritas.



No se exige que escriban los estados de agregación.

El boro tiende a formar cuatro enlaces en los compuestos que contienen este átomo. Esto explica que el hidruro de boro más sencillo, el diborano (B_2H_6), se presente en forma de dímero.

5.2. Represente la estructura de la molécula de diborano.



3 marcas

5.3. La reacción entre el diborano y el amoníaco genera un producto iónico donde solo el catión contiene átomos de nitrógeno y ambos iones contienen átomos de boro. Sugiera una fórmula para este compuesto.



La reacción entre el diborano y el hidruro de litio forma tetrahidruroborato de litio, LiBH_4 , compuesto que se utiliza para almacenar dihidrógeno.

5.4. Escriba la ecuación química de la reacción entre LiBH_4 y agua para liberar dihidrógeno. En este proceso se forma $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$.



5.5. Los haluros de boro reaccionan con moléculas con pares de electrones libres como las aminas para formar aductos. ¿Por qué los haluros de boro son moléculas deficientes de electrones?

El átomo de boro en los haluros posee un orbital p vacío que puede aceptar los pares de electrones libres de las aminas. 2 marcas

5.6. El orden de reactividad de los haluros de boro frente a las aminas es $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 \leq \text{BBR}_3$. Justifique el orden anterior sobre la base de la estructura de las moléculas.

A medida que el átomo de halógeno se hace mayor la interacción de tipo π entre el orbital p vacío del átomo de boro y los orbitales p llenos de los átomos del halógeno se debilita; por tanto, al avanzar en la serie, el orbital p vacío del boro puede aceptar electrones con mayor facilidad. 3 marcas

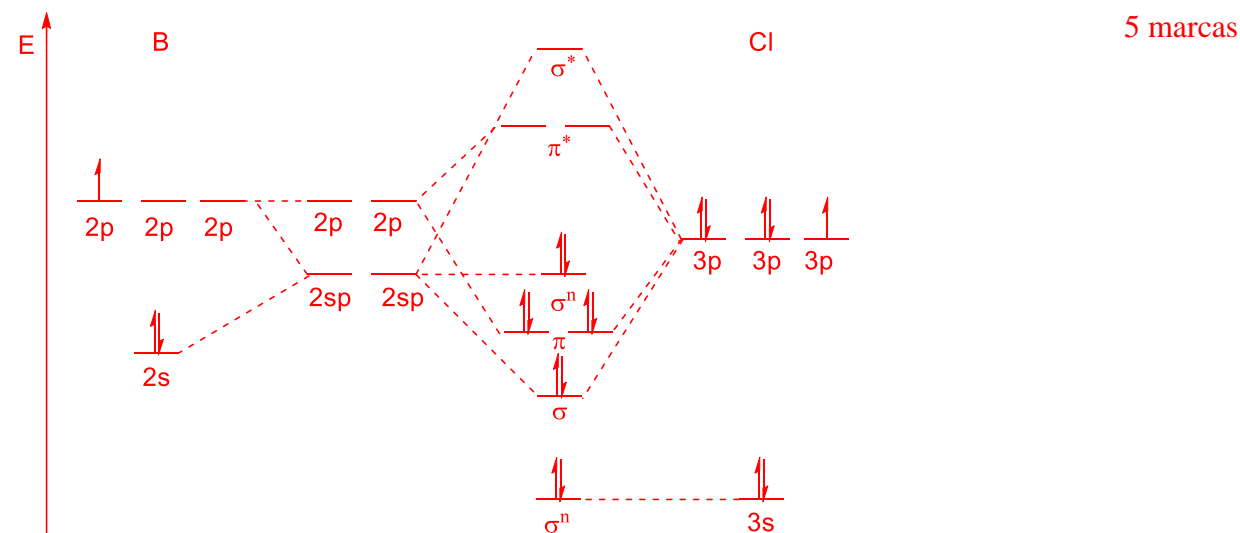
5.7. Plantee la distribución electrónica de la molécula de BCl_3 según la Teoría del Enlace de Valencia. Tenga en cuenta que todos los enlaces son equivalentes.

Cl: $[\text{Ar}] 3s^2 3p^2 3p^2 3p^1$ 1 marca

B: $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ B*: $[\text{He}] 2s^1 2p^1 2p^1$ B(hib): $[\text{He}] 2sp_2^1 2sp_2^1 2sp_2^1$ 2 marcas

B (hib): $[\text{He}] 2sp_2^1 2sp_2^1 2sp_2^1$ 3 marcas

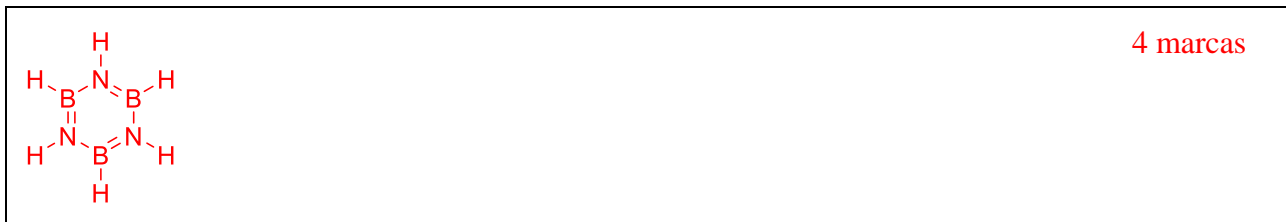
5.8. La molécula de BCl_3 se descompone mediante impacto electrónico. Utilice la Teoría de Orbitales Moleculares para predecir las propiedades magnéticas del producto, BCl . Considere solo los orbitales del último nivel de energía.



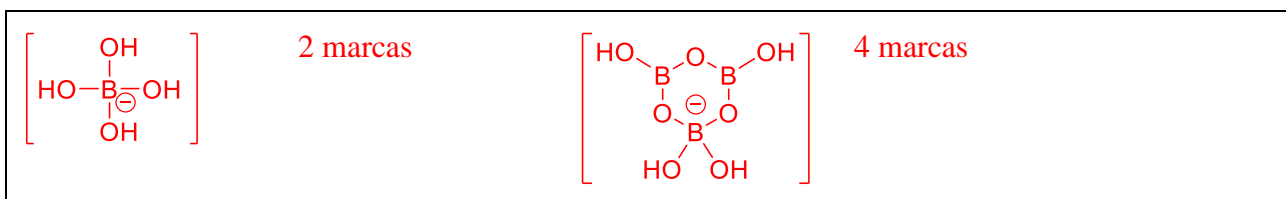
La molécula de BCl es diamagnética. 2 marcas

Se aceptan otros diagramas de orbitales moleculares, por ejemplo, en los que el átomo de boro no esté hibridado, siempre y cuando las interacciones entre los orbitales sean correctas. Se acepta que en lugar del diagrama de orbitales moleculares se escriba la distribución electrónica de la molécula.

5.9. Cuando el tricloruro de boro reacciona con cloruro de amonio se forma boracina, $B_3N_3H_6$, un compuesto inorgánico análogo del benceno. La molécula de boracina es un ciclo, donde los átomos de boro y nitrógeno se alternan y tienen hibridación sp^2 . Represente la estructura de la boracina.



5.10. El ácido bórico en disolución acuosa forma una serie de oxoaniones complejos dependiendo de la acidez del medio; por ejemplo, los iones $[B(OH)_4]^-$ y $[B_3O_3(OH)_4]^-$. Represente la estructura de estos iones.



Pregunta 6. Termoquímica (15 puntos)

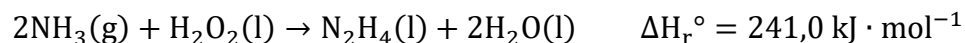
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total	Total
2	5	2	2	7	8	4	30	15
2	5	2	2	7	8	4	30	15

La hidracina, N_2H_4 , es un combustible usado en los propulsores de los cohetes espaciales que ha adquirido popularidad debido a que no produce dióxido de carbono. La producción rápida de los gases calientes durante la combustión es la que proporciona el impulso al cohete.

6.1. Escriba la ecuación de la reacción de descomposición de hidracina en amoníaco y dinitrógeno, que es una reacción colateral que ocurre en el proceso.

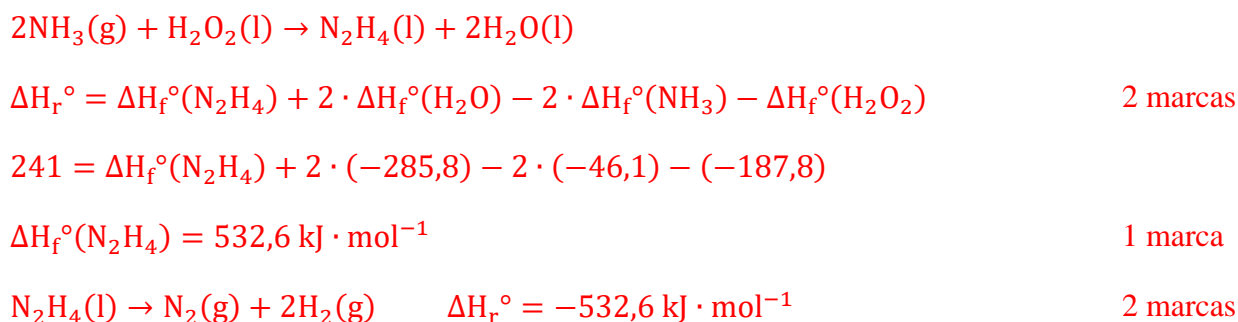


La hidracina puede obtenerse por reacción entre amoníaco y peróxido de hidrógeno.

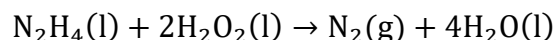


6.2. Cuando la hidracina pasa por un catalizador adecuado se descompone formando los elementos que la constituyen. Calcule la variación de entalpía estándar para este proceso.

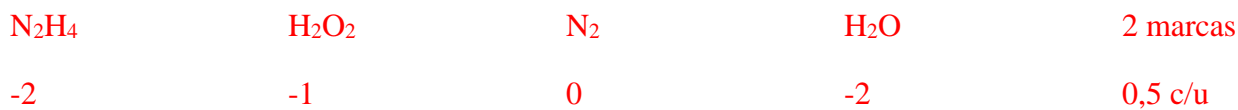
ΔH_f° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $NH_3 = -46,1$; $H_2O_2 = -187,8$; $H_2O = -285,8$.



El primer avión de combate propulsado por cohete, el Messerschmitt Me 163, fue propulsado por la reacción entre una mezcla de hidracina y metanol, conocida como "C-Stoff", y peróxido de hidrógeno ("T-Stoff"). El peróxido de hidrógeno reacciona con la hidracina según la ecuación



6.3. Diga el número de oxidación del nitrógeno y el oxígeno en los reaccionantes y productos.



6.4. El peróxido de hidrógeno oxida el metanol a dióxido de carbono y agua. Escriba la ecuación química correspondiente a esta reacción.



6.5. Un avión de combate porta 225 L de hidracina y 862 L de metanol. Utilice los datos siguientes para calcular el calor liberado bajo condiciones estándar cuando se quema todo el combustible.

$\Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$): $\text{N}_2\text{H}_4 = -622,2$; $\text{CH}_3\text{OH} = -726,0$;

Densidad ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$): $\text{N}_2\text{H}_4 = 1,021$; $\text{CH}_3\text{OH} = 0,7918$.

$$M(\text{N}_2\text{H}_4) = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{CH}_3\text{OH}) = 12 + 4 \cdot 1 + 16 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q(\text{N}_2\text{H}_4) = \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} \cdot \frac{\rho \cdot V}{M} = -622,2 \cdot \frac{1,021 \cdot 225000}{32} = -4,47 \cdot 10^6 \text{ kJ} \quad 3 \text{ marcas}$$

$$Q(\text{CH}_3\text{OH}) = \Delta H_{\text{comb}}^{\circ} \cdot \frac{\rho \cdot V}{M} = -726,0 \cdot \frac{0,7918 \cdot 862000}{32} = -1,55 \cdot 10^7 \text{ kJ} \quad 3 \text{ marcas}$$

$$Q(\text{total}) = -1,55 \cdot 10^7 + (-4,47 \cdot 10^6) = -2,00 \cdot 10^7 \text{ kJ} \quad 1 \text{ marca}$$

Además de la obtención, el almacenamiento y el transporte de los combustibles también presentan algunos desafíos. En este sentido, las densidades de energía volumétrica y gravimétrica son conceptos centrales. La densidad de energía volumétrica es la energía recuperable de una fuente dividida por su volumen total. La densidad de energía gravimétrica es la energía recuperable de una fuente dividida por su masa.

6.6. Calcule las densidades de energía volumétrica y gravimétrica para la hidracina y el metanol.

Densidad de energía gravimétrica

$$\text{N}_2\text{H}_4 \quad \frac{-622,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -19,4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad \frac{-726,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -22,7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

Densidad de energía volumétrica

$$\text{N}_2\text{H}_4 \quad -19,4 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 1,021 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = -19,8 \text{ kJ} \cdot \text{mL}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad -22,7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot 0,7918 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = -18,0 \text{ kJ} \cdot \text{mL}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

6.7. Teniendo en cuenta el resultado anterior, decida cuál de las dos sustancias es más adecuada para su uso como combustible.

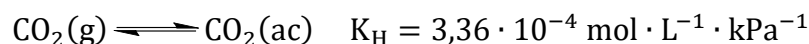
Cuando el factor limitante es el peso, el metanol es el mejor combustible. 2 marcas

Cuando el factor limitante es el volumen, la hidracina es más adecuada. 2 marcas

Pregunta 7. Disoluciones (15 puntos)

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	Total	Total
5	2	2	4	5	3	5	4	30	15
5	2	2	4	5	3	5	4	30	15

La constante de Henry, K_H , relaciona la concentración molar con la presión parcial del gas sobre la superficie del disolvente a una temperatura dada. Por ejemplo, a 25 °C para el dióxido de carbono,



La solubilidad de los gases también se puede expresar en forma de coeficiente de solubilidad α , que se define como el volumen de gas (en mililitros) medido en condiciones estándar (0 °C y 101,3 kPa) disuelto en 1 mL de agua cuando la presión parcial del gas es 101,3 kPa.

7.1. Encuentre una expresión aproximada que relacione K_H y α . Considere que el volumen de la disolución no depende de la cantidad de gas disuelto.

Solución 1

$$\alpha = \frac{V(\text{g})_{\text{TPN}}}{V(\text{d})} = \frac{n \cdot V_M(\text{TPN})}{V(\text{d})} \approx \frac{n \cdot V_M(\text{TPN})}{V(\text{D})} = \frac{n \cdot V_M(\text{TPN}) \cdot p}{V(\text{D}) \cdot p} = K_H \cdot 22,4 \cdot 101,3$$

Solución 2

$$K_H = \frac{c}{p} = \frac{n}{V(\text{D}) \cdot p} = \frac{V(\text{g})_{\text{TPN}}}{V_M(\text{TPN}) \cdot V(\text{D}) \cdot p} \approx \frac{V(\text{g})_{\text{TPN}}}{V_M(\text{TPN}) \cdot V(\text{d}) \cdot p} = \frac{\alpha}{22,4 \cdot 101,3}$$

1 marca por cada paso en la demostración

5 marcas

7.2. ¿Cómo explica la diferencia de solubilidad que existe entre los gases SO_2 , H_2S y O_2 ?

α (a 25 °C): $\text{SO}_2 = 32,79$; $\text{H}_2\text{S} = 2,282$; $\text{O}_2 = 0,02831$.

La solubilidad es mayor al aumentar la polaridad de las moléculas del gas. El SO_2 , además, puede formar enlaces de hidrógeno. 2 marcas

7.3. ¿Por qué la solubilidad de los gases disminuye al aumentar la temperatura?

Porque para los gases la variación de entalpía de disolución es negativa.

2 marcas

El cloruro de hidrógeno es un gas muy soluble en agua. A temperaturas por debajo de 0 °C es posible obtener hidratos de composición definida $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde n es un número entero.

7.4. Encuentre la fórmula del hidrato de cloruro de hidrógeno que funde a -70 °C si se conoce que contiene un 9,1% en masa de hidrógeno.

En compuestos de fórmula, $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{HCl}) = 1,01 + 35,45 = 36,46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,01 + 16 = 18,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\omega = \frac{1,01 \cdot (1 + 2n)}{36,46 + n \cdot 18,02} \quad 2 \text{ marcas}$$

Para $\omega = 0,091$, entonces $n = 6$. $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 marcas

En el caso de sustancias sólidas se usa comúnmente el coeficiente de solubilidad S, que se define como la masa de soluto disuelta en 100 g de agua. Además, para solutos iónicos poco solubles existe una relación directa entre el coeficiente S y la constante del producto de solubilidad, K_{ps} .

7.5. Demuestre que para el PbCl_2 se cumple la siguiente relación entre el coeficiente de solubilidad S y la constante K_{ps} . Considere que la densidad del agua pura es $1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ a 25°C .

$$K_{ps} \approx 4000 \cdot \frac{S^3}{M^3}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \approx \frac{S}{M(\text{PbCl}_2) \cdot 0,1} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 = [\text{Pb}^{2+}](2[\text{Pb}^{2+}])^2 \quad 1 \text{ marca}$$

$$K_{ps} = 4 \left(\frac{S}{M(\text{PbCl}_2) \cdot 0,1} \right)^3 \quad 1 \text{ marca}$$

$$K_{ps} = 4000 \cdot \frac{S^3}{M^3} \quad 1 \text{ marca}$$

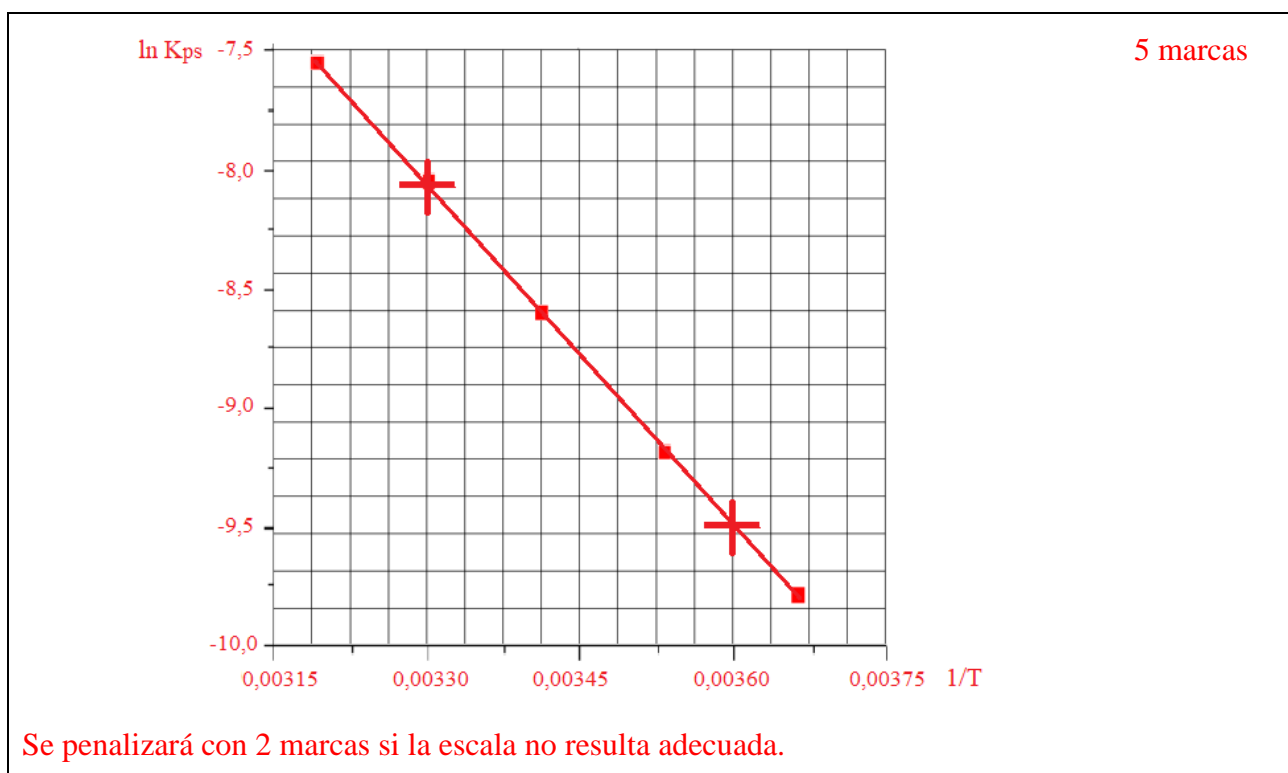
Un estudiante quiso calcular de forma indirecta la variación de entalpía de disolución del cloruro de plomo (II). Para lograr su objetivo, determinó el coeficiente de solubilidad S del PbCl_2 a distintas temperaturas. Los resultados obtenidos por el estudiante se muestran a continuación.

T ($^\circ\text{C}$)	0	10	20	30	40
1/T (K^{-1})					
S	0,67	0,82	1,00	1,20	1,42
K_{ps}					
$\ln K_{ps}$					

7.6. Complete la información que falta en la tabla anterior. Suponga que la expresión que se brinda en el inciso 7.5 es válida para todas las temperaturas. $M(\text{PbCl}_2) = 278 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

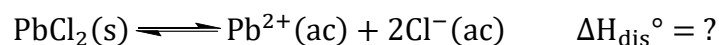
T ($^\circ\text{C}$)	0	10	20	30	40	
1/T (K^{-1})	0,00366	0,00353	0,00341	0,00330	0,00319	1 marca
S	0,67	0,82	1,00	1,20	1,42	
K_{ps}	$5,60 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$5,33 \cdot 10^{-4}$	1 marca
$\ln K_{ps}$	-9,79	-9,18	-8,59	-8,04	-7,54	1 marca

7.7. Trace un gráfico de $\ln K_{ps}$ vs $1/T$ en el área indicada. Utilice una escala adecuada.



7.8. Calcule el valor de la variación de entalpía para el proceso de disolución del PbCl_2 . Utilice el gráfico elaborado por usted en el inciso 7.7 y la relación siguiente.

$$\ln K_{ps} = -\frac{\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{dis}}^{\circ}}{R}$$



Empleando los puntos resaltados en el gráfico para el cálculo de la pendiente,

$$-\frac{\Delta H_{\text{dis}}^{\circ}}{R} \approx \frac{-8,1 - (-9,5)}{0,00330 - 0,00360} = -4,7 \cdot 10^3 \quad 2 \text{ marcas}$$

$$\Delta H_{\text{dis}}^{\circ} = -8,314 \cdot (-4,7 \cdot 10^3) = 3,9 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

Se consideran correctos valores en el intervalo $30\text{-}50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Las soluciones por vía analítica y con calculadoras programables se aceptan; pero no emplear el gráfico será penalizado con 2 marcas.

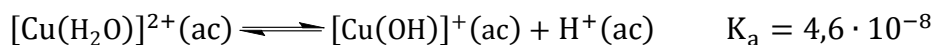
Por ejemplo, mediante mínimos cuadrados se obtiene

$$r = -0,9999, B = -4,588 \cdot 10^3, \Delta H_{\text{dis}}^{\circ} = 38,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pregunta 8. Equilibrio iónico (20 puntos)

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total	Total
3	2	4	6	3	8	2	12	40	20
3	2	4	6	3	8	2	12	40	20

Las disoluciones de las sales que contienen iones cobre (II) son ligeramente ácidas, debido a que este ion se encuentra hidratado y en la hidrólisis se comporta como un ácido débil. El proceso puede representarse de forma simplificada como



8.1. Calcule el pH de una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$[\text{H}^{+}] \approx \sqrt{K_a \cdot c(\text{Cu}^{2+})} = 8,314 \cdot (-5,0 \cdot 10^3) = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 42 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{H}^{+}] = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-8} \cdot 0,5} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

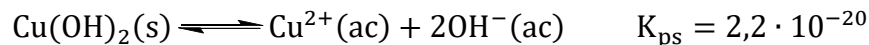
$$\text{pH} = \log[\text{H}^{+}] = \log(1,5 \cdot 10^{-4}) = 3,8 \quad 1 \text{ marca}$$

Cuando a una disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se añade hidróxido de sodio se observa la formación de un sólido de color azul cielo del hidróxido de cobre (II).

8.2. ¿Qué condición debe cumplirse para que se forme el precipitado?

El producto de las concentraciones de los iones debe ser mayor que la constante del producto de solubilidad. 2 marcas

8.3. Calcule la solubilidad (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) del hidróxido de cobre (II) en agua pura.



$$K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = [\text{Cu}^{2+}](2[\text{Cu}^{2+}])^2 = 4[\text{Cu}^{2+}]^3 \quad 2 \text{ marcas}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{4}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

8.4. Se mezclaron 25 mL de una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ con 25 mL de una disolución acuosa de NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule la concentración de iones Cu^{2+} presente en la disolución resultante cuando se alcanza el equilibrio.



$$n(\text{Cu}^{2+}) = 25 \text{ ml} \cdot 0,50 \text{ mol/L} = 12,5 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

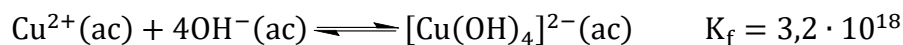
$$n(\text{OH}^{-}) = 25 \text{ ml} \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 25 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

Como las cantidades son estequiométricas el resultado es igual al anterior. 2 marcas

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

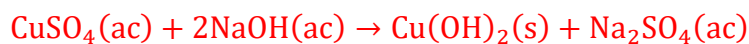
Si la adición de base fuerte continúa, el precipitado se disuelve originando una disolución de color azul marino, producto de la formación del ión tetrahidróxidocuprato (II), $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$.

8.5. Dado el valor de la constante de formación K_f del ión tetrahidróxidocuprato (II) a partir de los iones cobre (II) e hidróxido, calcule el valor de la constante de equilibrio K entre el hidróxido y el ion complejo.



$$K = K_{ps} \cdot K_f = 2,2 \cdot 10^{-20} \cdot 3,2 \cdot 10^{18} = 7,04 \cdot 10^{-2} \approx 0,070$$

8.6. Se mezclaron 25 mL de una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ con 75 mL de una disolución acuosa de NaOH $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule la concentración de iones Cu^{2+} presente en la disolución resultante cuando se alcanza el equilibrio.



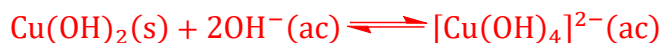
$$n(\text{Cu}^{2+}) = 25 \text{ ml} \cdot 0,50 \text{ mol/L} = 12,5 \text{ mmol}$$

$$n(\text{OH}^{-}) = 75 \text{ ml} \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 75 \text{ mmol}$$

$$n(\text{OH}^{-})_{\text{exc}} = 75 - 2 \cdot 12,5 = 50 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$c(\text{OH}^{-})_{\text{exc}} = 50 \text{ mmol}/100 \text{ ml} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

Solución exacta: Tiene en cuenta la formación del ion complejo. Se otorga el máximo de puntos.



$$c_i \quad \text{---} \quad 0,50 \quad 0$$

$$\Delta c \quad \text{---} \quad -2x \quad x$$

$$c_{\text{eq}} \quad \text{---} \quad 0,50-2x \quad x \quad 1 \text{ marca}$$

$$K = \frac{[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{OH}^{-}]^2} \rightarrow 7,04 \cdot 10^{-2} = \frac{x}{(0,50 - 2x)^2} \quad x = 0,0155 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

$$[\text{OH}^{-}] = 0,50 - 2 \cdot 0,0155 = 0,469 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^{-}]^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{0,469^2} = 1,0 \cdot 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

Solución aproximada: No se tiene en cuenta la formación del complejo. Se penalizará con 4 marcas.

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-20}}{0,50^2} = 8,8 \cdot 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

8.7. Clasifique al hidróxido de cobre (II) según su comportamiento ácido-base.

El hidróxido de cobre (II) es anfótero. 2 marcas

8.8. Se mezclaron 25 mL de una disolución acuosa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ con 75 mL de una disolución acuosa de NaCN $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule la concentración de iones Cu^{2+} presente en la disolución resultante cuando se alcanza el equilibrio.



La reacción principal que ocurre es,



$$K = \frac{K_W^2}{K_{ps} \cdot K_a} = \frac{(1 \cdot 10^{-14})^2}{2,2 \cdot 10^{-20} \cdot 6,2 \cdot 10^{-10}} = 1,18 \cdot 10^{10} \quad 2 \text{ marcas}$$

La reacción anterior ocurre prácticamente de forma completa. 1 marca

$$n(\text{Cu}^{2+})_{\text{ini}} = 25 \text{ ml} \cdot 0,50 \text{ mol/L} = 12,5 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{CN}^-) = 75 \text{ ml} \cdot 1,0 \text{ mol/L} = 75 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{CN}^-)_{\text{exc}} = 75 - 2 \cdot 12,5 = 50 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$c(\text{CN}^-)_{\text{exc}} = 50 \text{ mmol}/100 \text{ ml} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{HCN})_{\text{for}} = 2 \cdot 12,5 = 25 \text{ mmol} \quad 1 \text{ marca}$$

$$n(\text{HCN})_{\text{for}} = 25 \text{ mmol}/100 \text{ ml} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 1 \text{ marca}$$

$$K = \frac{[\text{HCN}]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{CN}^-]^2}$$

$$1,18 \cdot 10^{10} = \frac{0,25^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot 0,50^2}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0,25^2}{1,18 \cdot 10^{10} \cdot 0,50^2} = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad 2 \text{ marcas}$$

Se acepta el cálculo indirecto de la concentración de iones cobre (II) sin utilizar la expresión de la constante del equilibrio planteado.

Pregunta 9. Electroquímica (15 puntos)

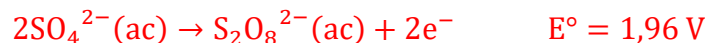
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Total	Total
7	3	4	4	3	3	6	30	15
7	3	4	4	3	3	6	30	15

El cobre, la plata y el oro son elementos de transición pertenecientes al grupo 11 de la tabla periódica. Las sustancias simples correspondientes son metales y se emplearon desde la antigüedad para la fabricación de monedas.

El cobre de elevada pureza (mayor de un 99,99%) se obtiene mediante electrodeposición en un cátodo de cobre. En la celda electrolítica se coloca el cobre impuro en el ánodo y en el cátodo una plancha de cobre de elevada pureza. Como conductor electrolítico se emplea una disolución de sulfato de cobre (II).

9.1. Suponga que en la celda electrolítica descrita se coloca un ánodo de cobre que contiene impurezas de oro, platino y plata. Escriba todas las semi-reacciones anódicas y catódicas posibles y señale cuáles están termodinámicamente más favorecidas. Suponga condiciones estándar.

Posibles semi-reacciones anódicas



Posibles semi-reacciones catódicas



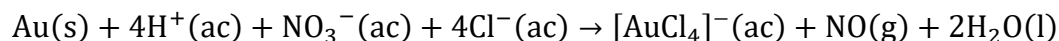
0,5 marcas por cada semiecuación, 1 marca la catódica y 1,5 marcas por la anódica. 7 marcas

9.2. Un ánodo de cobre tiene unas dimensiones aproximadas de 100×125 cm, un grosor de 5 cm y un peso aproximado de 350 kg. Calcule la cantidad de corriente (en coulomb) mínima necesaria para llevar a cabo la electrorefinación de un ánodo de cobre con una pureza de aproximadamente 96%.

$$m(\text{Cu}) = 0,96 \cdot 350000 = 33600 \text{ g} \quad 1 \text{ marca}$$

$$I = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} \cdot z \cdot F = \frac{336000}{63,55} \cdot 2 \cdot 96485 = 1,02 \cdot 10^9 \text{ C} \quad 2 \text{ marcas}$$

El cobre, la plata y el oro no son susceptibles a la oxidación por los iones H^+ en condiciones estándar y por ello se emplean junto al platino en ornamentos y joyerías. El ácido nítrico es capaz de disolver al cobre y a la plata; mientras que el agua regia, una mezcla 3:1 de los ácidos clorhídrico y nítrico concentrados, es un reactivo efectivo para la oxidación del oro y el platino. En el agua regia, los iones NO_3^- proveen el poder oxidante y los iones Cl^- actúan como agentes complejantes. La reacción total que ocurre con el oro es



9.3. Demuestre que la oxidación del cobre y la plata con ácido nítrico es espontánea.

Oxidación del cobre con ácido nítrico

$$\Delta E^\circ = E^\circ(NO_3^-/NO) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu)$$

$$\Delta E^\circ = 0,96 - 0,34 = 0,62 \text{ V}$$

Luego $\Delta G^\circ < 0$ y el proceso es espontáneo.

2 marcas

Oxidación de la plata con ácido nítrico

$$\Delta E^\circ = E^\circ(NO_3^-/NO) - E^\circ(Ag^+/Ag)$$

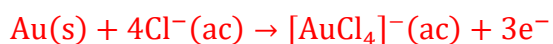
$$\Delta E^\circ = 0,96 - 0,799 = 0,161 \text{ V}$$

Luego $\Delta G^\circ < 0$ y el proceso es espontáneo.

2 marcas

9.4. Escriba las semi-reacciones de oxidación y de reducción correspondientes a la disolución del oro con agua regia.

Semi-reacciones de oxidación



2 marcas

Semi-reacciones de reducción

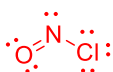


2 marcas

Se cree que las especies activas oxidantes en la disolución de agua regia son el dicloro y el cloruro de nitrosilo, que se generan por la reacción



9.5. Represente la estructura de la molécula de NOCl.



2 marcas

El oro se extrae por lixiviación con cianuro. El uso del cianuro facilita la oxidación del oro al formar el ion complejo $[Au(CN)_2]^-$. Para recuperar el oro disuelto se emplea un agente reductor, por ejemplo, el cinc en polvo. En la actualidad existen numerosas comunidades en todo el mundo que luchan contra

los impactos negativos de actividad minera de obtención de oro usando cianuro en la economía, la sociedad y el medioambiente.

9.6. Escriba la reacción correspondiente a la reducción del ion complejo de oro con cinc.

$2[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Au}(\text{s}) + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}(\text{ac})$	3 marcas
Se penalizará con 1 marca si no se formula la formación del complejo de cinc, i.e.	
$2[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{ac}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Au}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{CN}^{-}(\text{ac})$	2 marcas

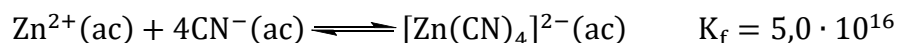
9.7. Calcule la constante de formación K_f del ion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}$ a partir de los iones Au^{+} y CN^{-} con los datos que se ofrecen.



El proceso anterior puede considerarse como la suma de dos procesos redox.	
$\text{Au}(\text{s}) + 2\text{CN}^{-}(\text{ac}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{ac}) + \text{e}^{-}$	1 marca
$\text{Au}^{+}(\text{s}) + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}(\text{s})$	1 marca
<hr/>	
$\text{Au}^{+}(\text{ac}) + 2\text{CN}^{-}(\text{ac}) \rightarrow [\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{ac})$	
$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{Au}^{+}/\text{Au}) - E^{\circ}([\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}/\text{Au})$	
$\Delta E^{\circ} = 1,83 - (-0,596) = 2,43 \text{ V}$	2 marcas
$-zF\Delta E^{\circ} = -RT \ln K_f$	
$K_f = \exp\left(\frac{z \cdot F \cdot \Delta E^{\circ}}{R \cdot T}\right) = \exp\left(\frac{1 \cdot 96485 \cdot 2,43}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,2 \cdot 10^{41}$	2 marcas
Se acepta el cálculo a partir de la suma de los valores de ΔG° de las ecuaciones planteadas.	

$E^{\circ}(\text{V})$ para $\text{pH} = 0$:

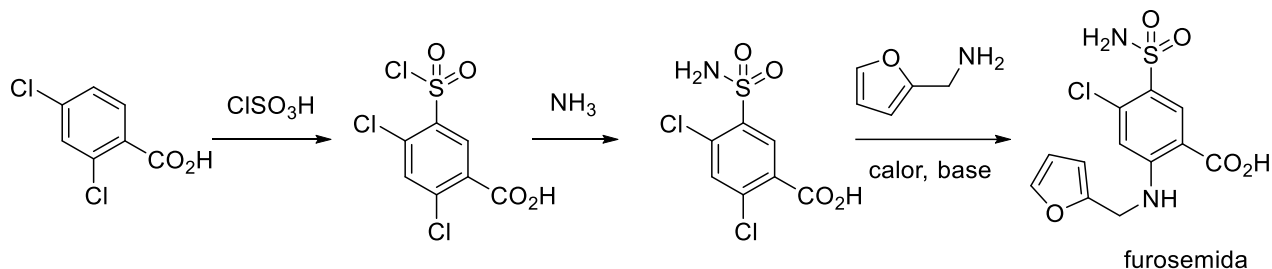
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac})/\text{Cu}(\text{s}) = 0,340$; $\text{Au}^{3+}(\text{ac})/\text{Au}(\text{s}) = 1,52$; $\text{Pt}^{2+}(\text{ac})/\text{Pt}(\text{s}) = 1,188$; $\text{Ag}^{+}(\text{ac})/\text{Ag}(\text{s}) = 0,799$;
 $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 1,229$; $\text{H}^{+}(\text{ac})/\text{H}_2(\text{g}) = 0,00$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{ac})/\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) = 1,96$; $\text{SO}_4^{2-}(\text{ac})/\text{SO}_2(\text{g}) = 0,158$;
 $\text{NO}_3^{-}(\text{ac})/\text{NO}(\text{g}) = 0,96$; $[\text{Au}(\text{CN})_2]^{-}(\text{ac})/\text{Au}(\text{s}) = -0,596$; $\text{Au}^{+}(\text{ac})/\text{Au}(\text{s}) = 1,83$.



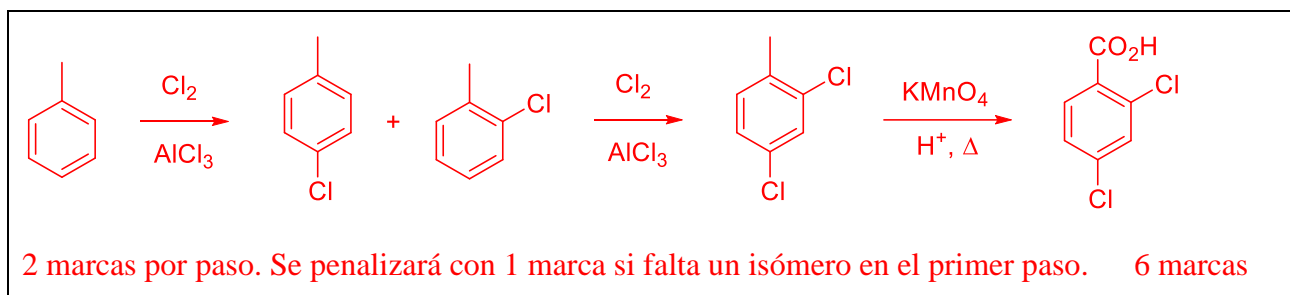
Pregunta 10. Química orgánica I (15 puntos)

10.1	10.2	10.3	10.4	Total	Total
6	10	8	6	30	15

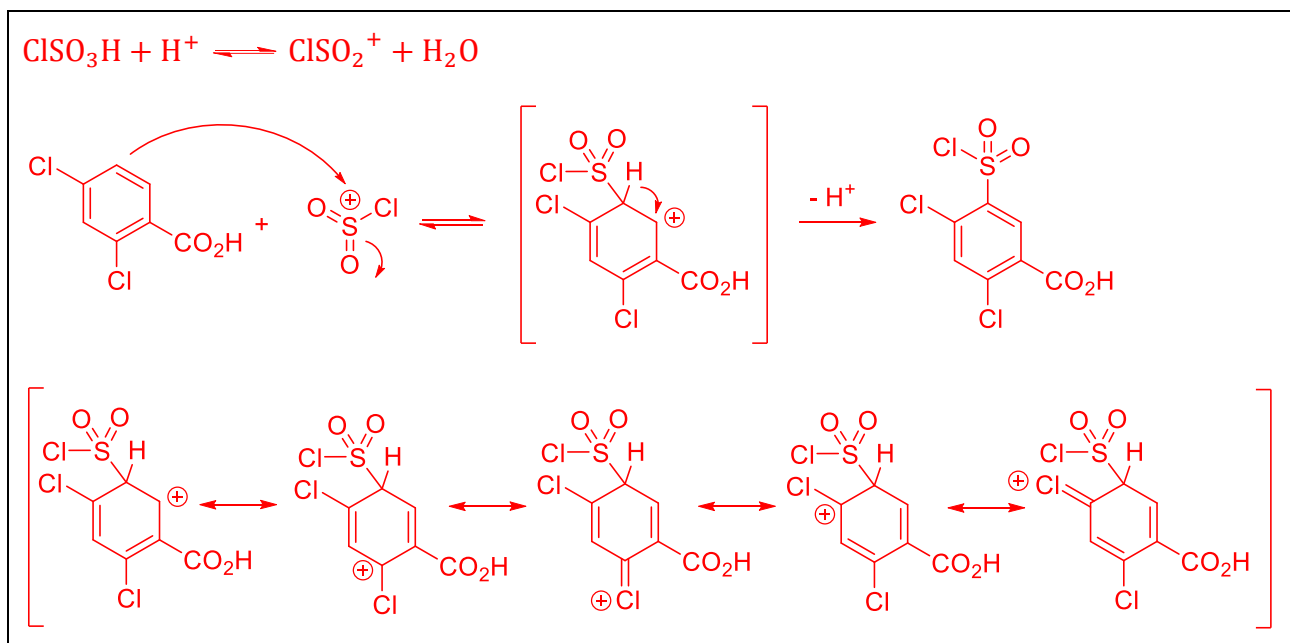
Los diuréticos son sustancias que provocan la eliminación de agua y electrolitos, reduciendo con ello el volumen de fluidos en el organismo. La furosemina es un diurético excepcionalmente potente usado para el tratamiento de edemas y la hipertensión arterial. La síntesis de este compuesto se muestra a continuación.



10.1. Proponga una ruta sintética para obtener el ácido 2,4-diclorobenzoico a partir del tolueno.

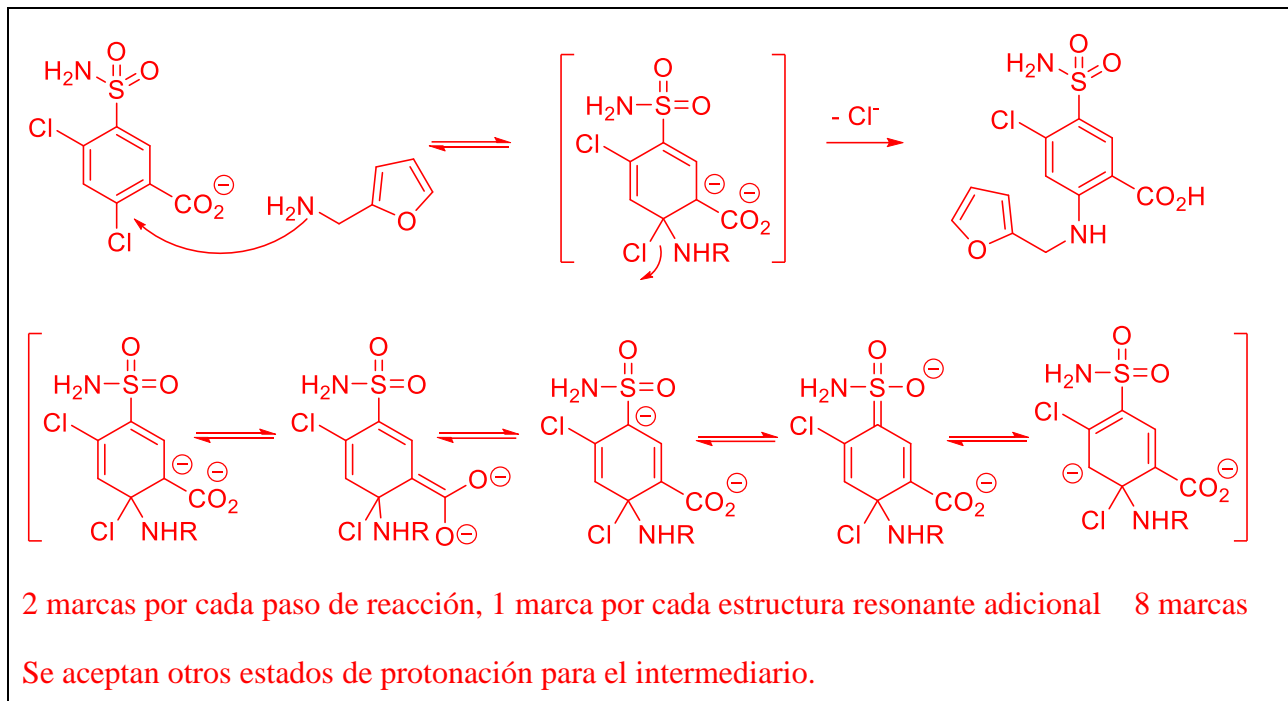


10.2. Sugiera un mecanismo para la reacción de clorosulfonación. Represente todas las estructuras resonantes posibles del intermediario que se origina.



2 marcas por cada paso de reacción, 1 marca por cada estructura resonante adicional 10 marcas

10.3. Sugiera un mecanismo para la reacción con la furfuralmina. Represente todas las estructuras resonantes posibles del intermediario que se origina.



10.4. En la secuencia sintética se emplean la sustitución electrofílica aromática y la sustitución nucleofílica aromática. Compare brevemente ambos tipos de reacciones químicas en cuanto a: efecto de los sustituyentes, regioselectividad y carga del intermediario formado.

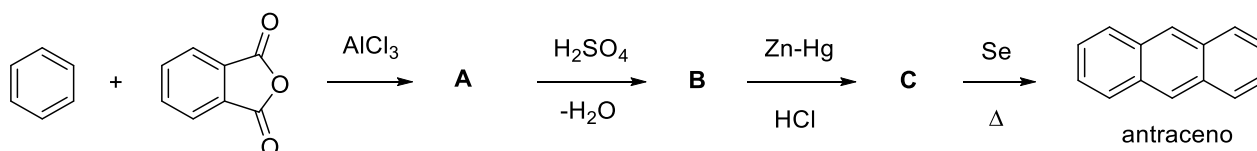
	S_{EAr}	S_{NAr}	
Sustituyentes	favorecida por electrodonores	favorecida por electroaceptores	2 marcas
Regioselectividad	orto y para respecto al sustituyente	orto y para respecto al sustituyente	2 marcas
Carga del intermediario	positiva	negativa	2 marcas

Pregunta 11. Química orgánica II (20 puntos)

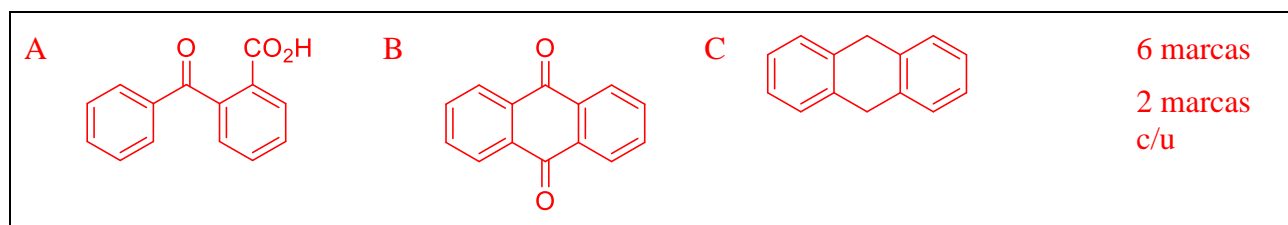
11.1	11.2	11.3	11.4	11.5	11.6	11.7	11.8	11.9	11.10	Total	Total
6	3	6	2	2	3	3	3	6	6	40	20
6	3	6	2	2	3	3	3	6	6	40	20

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son fuertes agentes contaminantes que se encuentran en el petróleo, el carbón y los depósitos de alquitrán. Estos compuestos también se forman producto de la utilización de combustibles.

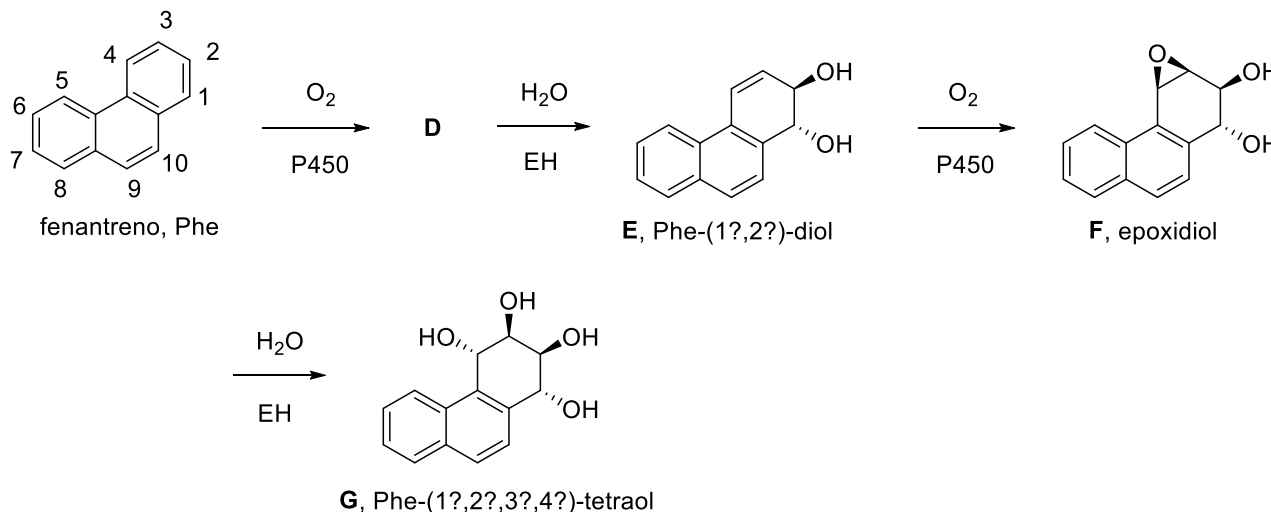
A continuación se muestra la síntesis de Haworth del antraceno (R. D. Haworth, J. Chem. Soc. 1932, 1125) a partir de benceno y anhídrido ftálico.



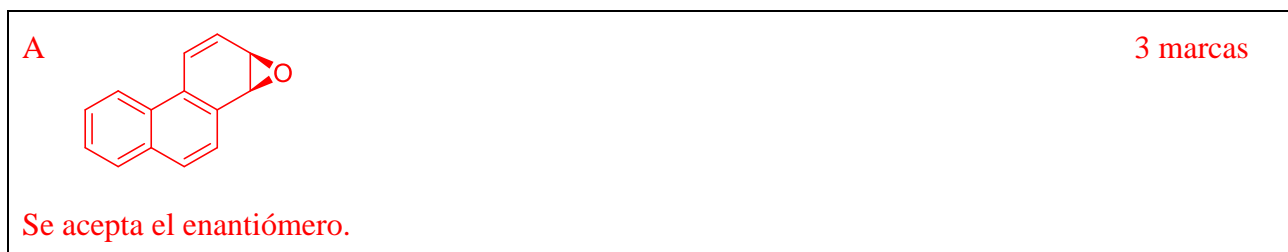
11.1. Identifique los compuestos A-C en la ruta sintética del antraceno.



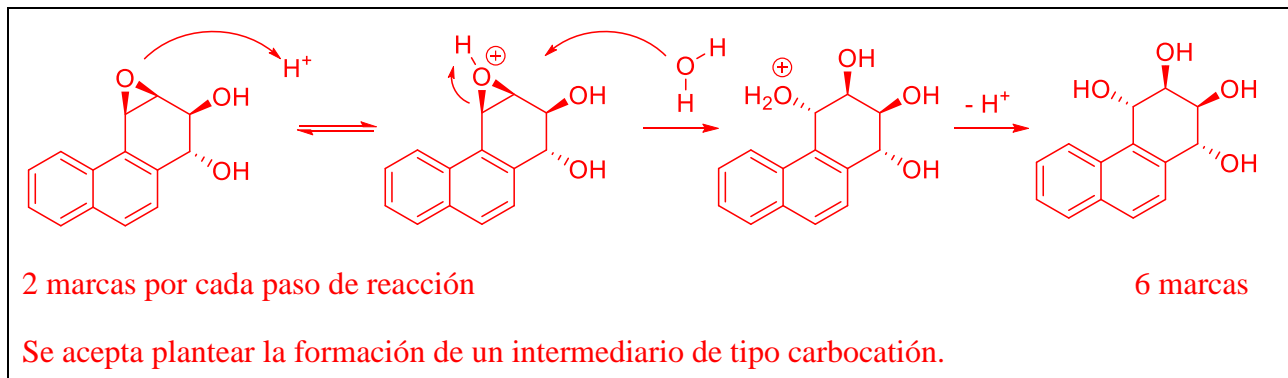
La degradación de los HPA en el organismo humano comprende una serie de reacciones de oxidación, sustitución e hidrólisis que tienen como objetivo su transformación en sustancias solubles que puedan luego ser excretadas fácilmente. El complejo enzimático citocromo P450 participa en los procesos de oxidación de los HPA. La reacción más común catalizada por el P450 es la inserción de un átomo de oxígeno en un sustrato orgánico. Algunos de los compuestos derivados de la acción del P450 sobre los HPA son epóxidos muy reactivos que pueden reaccionar con las bases nitrogenadas presentes en el ácido desoxirribonucleico (ADN). Esta es la causa de que numerosos HPA presentan efectos carcinogénicos, teratogénicos y mutagénicos. Por otra parte, los intermediarios pueden adicionar agua, reacción que es catalizada por la enzima epóxido hidrolasa (EH). A continuación se muestra un fragmento de la ruta metabólica del fenantreno.



11.2. Proponga una estructura para el compuesto **D** en la ruta del fenantreno.



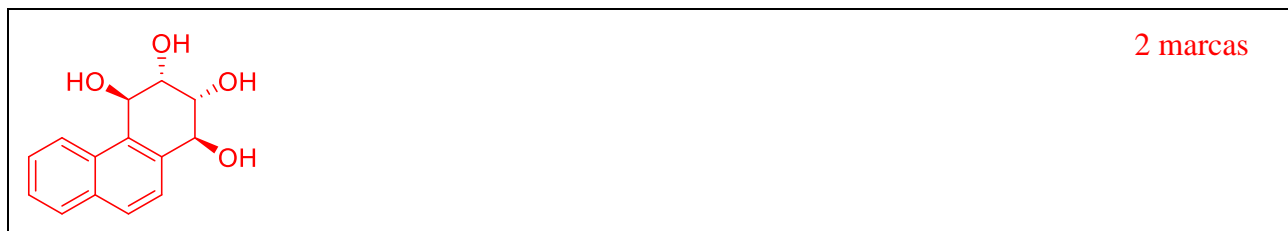
11.3. Sugiera un mecanismo para la hidrólisis de **F** para formar **G** en medio ácido.



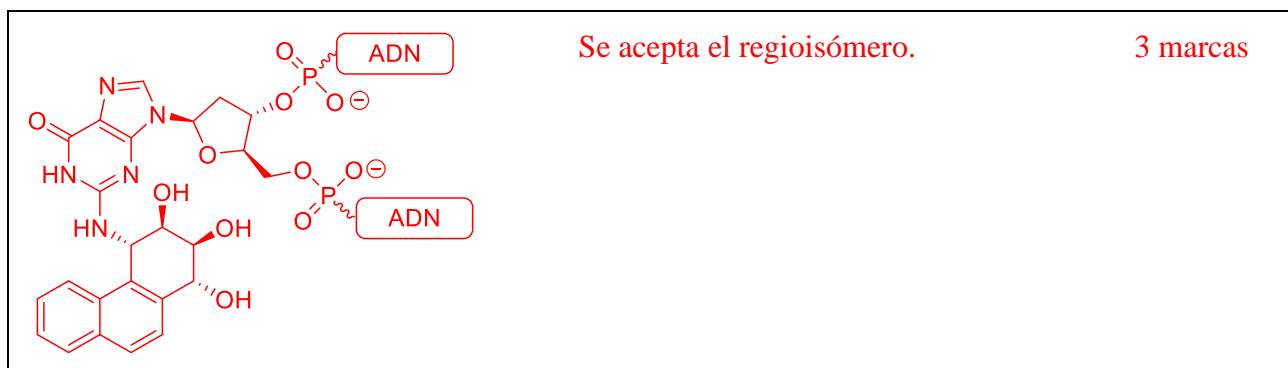
11.4. Asigne la configuración absoluta de todos los carbonos asimétricos del tetraol **G**.



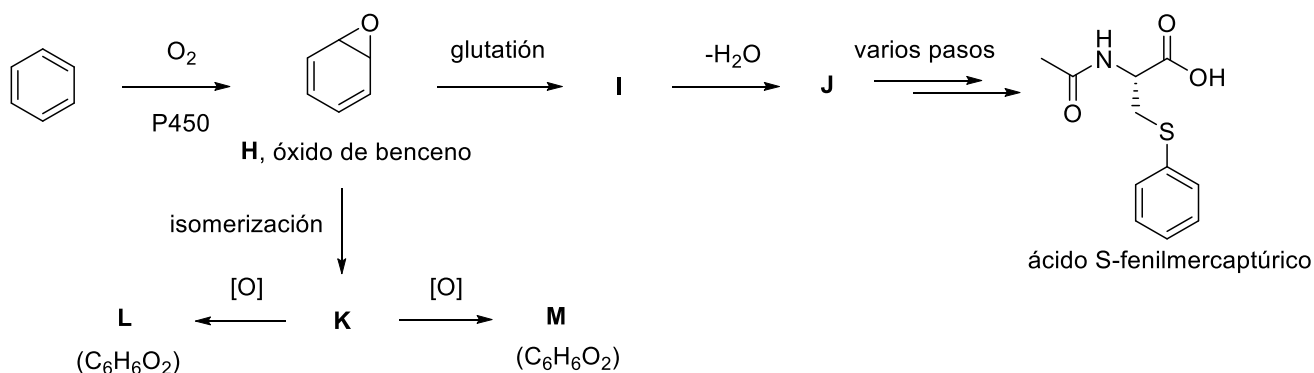
11.5. La acción enzimática sobre el fenantreno también origina como producto al enantiómero de **G**. Represente su estructura.



11.6. El epoxidiol **F** puede reaccionar con las bases nitrogenadas presentes en el ADN. Sugiera la estructura del producto de la reacción entre **F** y un fragmento de ADN que contiene guanina (ver figura al final de la pregunta).



El benceno y el tolueno son degradados en el organismo de forma similar a los HPA. Seguidamente se muestran fragmentos de las rutas metabólicas correspondientes.



11.7. La oxidación del benceno por el P450 origina el compuesto altamente reactivo **H** que se presenta en forma de dos isómeros en equilibrio, ninguno de los cuales es aromático. Proponga una estructura para el isómero de **H** no representado en el esquema.

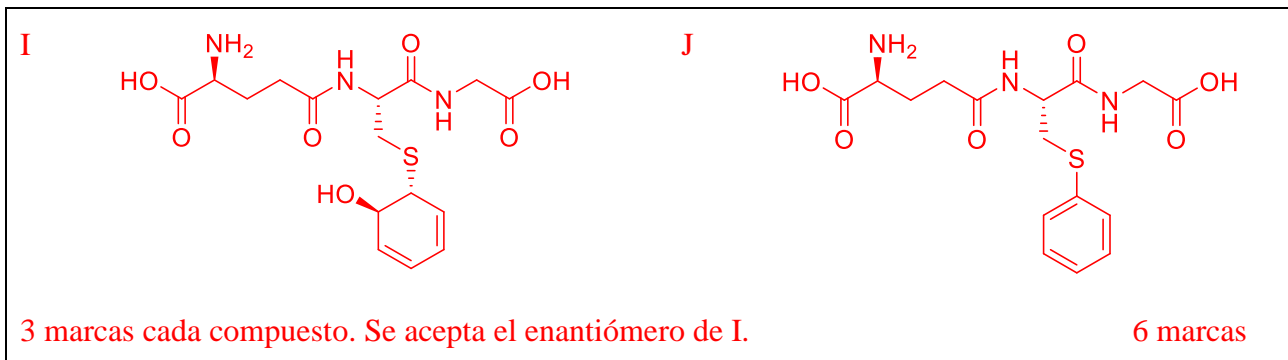


El glutatión (ver la estructura debajo) es un tripéptido presente en el organismo que ayuda a proteger las células de especies reactivas como radicales libres, peróxidos, epóxidos y aceptores de Michael. El grupo tiol presente es el responsable de la actividad biológica del glutatión y puede funcionar como donador de protones, nucleófilo y reductor.

11.8. Represente la estructura del producto de la reacción entre el acrilato de etilo (H₂C=CHCO₂Et) y el glutatión.



11.9. La reacción entre el óxido de benceno y el glutatión origina el compuesto **I**, que se deshidrata rápidamente para formar **J**. Proponga estructuras para los compuestos **I** y **J**.



La isomerización del óxido de benceno forma **K**, un compuesto bien conocido cuya oxidación posterior origina los isómeros **L** y **M**. Todos estos compuestos son aromáticos y reaccionan con hidróxido de sodio. **L** y **M** se oxidan fácilmente al aire para formar sustancias coloreadas.

11.10. Represente las estructuras de los compuestos **K-M**.

