

Código

**XXIV OLIMPÍADA
IBERO-AMERICANA
DE QUÍMICA
Porto, Portugal, 2019**



Examen Teórico

**SOCIEDADE PORTUGUESA
DE QUÍMICA**



**UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA E BIOQUÍMICA**

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Tema

El vino de Oporto es más que un producto portugués y, con legitimidad, mucho más que un vino. Es también un producto cultural y un intensificador del desenvolvimiento técnico-científico y económico de su región de origen, el Duero, y, en particular, de la ciudad de Oporto que le da nombre. Tiene singularidades, manifestaciones y rituales que despiertan una fascinación contagiosa empezando por el local de origen, clasificado por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) como patrimonio de la humanidad, desde 2001, y primera región demarcada del mundo, desde 1756. En las últimas décadas ha sido objeto de intensa investigación científica en las Universidades Portuguesas lo que ha contribuido mucho para la afirmación del vino de Oporto en el mundo.

Por la historia que encierran y la portugalidad que ostentan, la viña del Duero y el vino de Oporto son los temas aglutinadores de la XXIV edición de las Olimpiadas Iberoamericanas de Química.

Enunciado del Examen

El enunciado del examen incluye:

- 1 una hoja de presentación y una nota introductoria (5 hojas);
- 2 una tabla de constantes (1 hoja);
- 3 un formulario (1 hoja);
- 4 una tabla periódica de los elementos químicos (1 hoja);
- 5 el examen teórico (35 hojas).

Caracterización del Examen

- 1 El examen es puntuado para **880** puntos e representa **60%** de la clasificación final;
- 2 Tiene una duración de 270 minutos, a la que se suma una tolerancia de 30 minutos;
- 3 La prueba debe ser interrumpida inmediatamente después de ser indicado el final de la misma;
- 4 Está constituida por 5 preguntas, que se encuentran desdobladas por varias cuestiones;
- 5 La puntuación de cada pregunta y de las respectivas cuestiones se encuentran en el inicio de cada pregunta;
- 6 Solo puede ser usado bolígrafo o esferográfica de tinta azul o negra como material de escrita;
- 7 No es permitido el uso de corrector;
- 8 Las respuestas son dadas en el enunciado del examen y en los espacios en blanco, debidamente delimitados para esa finalidad;
- 9 No habrá papel de borrador de soporte al examen. Puede usar el verso de las hojas del examen como borrador;
- 10 Las cuestiones de selección (por ejemplo, selección de afirmaciones verdaderas o falsas) no exigen respuestas justificadas;
- 11 Las cuestiones de desarrollo (por ejemplo, preguntas de respuesta abierta) exigen respuestas completas y justificadas. Siempre que necesario, presente explícitamente todos los pasos de la respuesta, bien como los cálculos intermedios que efectúe;
- 12 Los cálculos deben ser efectuados con el auxilio de la calculadora científica que les será proporcionada;

- 13 Siempre que necesite la masa atómica de un elemento debe usar el correspondiente valor referido en la tabla periódica que acompaña el examen;
- 14 Son permitidas salidas temporales para ir al cuarto de baño (WC) y para beber o comer, pero solo después de solicitada y autorizada por el supervisor. El tiempo consumido en las salidas temporales no será compensado;
- 15 En los datos numéricos, el punto separa las clases de dígitos (unidades, millares, millones, etc), y la coma separa la parte entera del número de la parte decimal;
- 16 Después de finalizar el examen, deberá seguir las instrucciones dadas por el supervisor. No salga de la sala sin autorización previa.

Criterios generales de clasificación

- 1 El texto o los cálculos que se encuentren fuera del área de respuesta serán ignorados en la evaluación de la cuestión;
- 2 La clasificación a atribuir a cada respuesta resulta de la aplicación de los criterios generales y de los criterios específicos presentados para cada pregunta;
- 3 Las respuestas ilegibles son clasificadas con cero puntos en todo o en la parte donde es ilegible;
- 4 Si se presenta más que una respuesta para la misma pregunta, se atribuye la clasificación de cero puntos a menos que las respuestas sean idénticas.

Preguntas de Selección

- 5 En las preguntas de selección, la puntuación de la pregunta solo se atribuye a las respuestas que presenten de forma inequívoca la opción correcta. Todas las otras respuestas son clasificadas con cero puntos.

Preguntas de Desarrollo

- 6 En las preguntas de desarrollo, pueden ser atribuidas puntuaciones a respuestas parcialmente correctas, de acuerdo con los criterios específicos.
- 7 La clasificación de las respuestas a las preguntas cuyos criterios se presentan organizados por etapas resulta de la suma de las puntuaciones atribuidas a las etapas presentadas, a los que pueden ser abstraídos puntos en función de los errores cometidos.
- 8 Las respuestas que no presenten exactamente las etapas previstas en los criterios de evaluación son clasificadas en igualdad de circunstancias con aquellas que los presenten, desde que su contenido sea científicamente válido.
- 9 Las etapas que evidencien contradicciones deben ser puntuadas con cero puntos.

Preguntas de Desarrollo que requieren la realización de cálculos

- 10 Errores de tipo 1: a) errores de cálculo numérico;
 - b) transcripción incorrecta de valores numéricos en la resolución;
 - c) conversión incorrecta de unidades, desde que coherentes con la grandeza calculada;
 - d) presentación de unidades incorrectas en el resultado final, también desde que coherentes con la grandeza calculada.

11 Errores de tipo 2: a) errores de cálculo analítico;

b) ausencia de conversión de unidades;

c) ausencia de unidades en el resultado final;

d) presentación de unidades incorrectas en el resultado final no coherentes con la
grandeza calculada;

e) otros errores que no puedan ser considerados de tipo 1.

12 A la suma de las puntuaciones atribuidas a las etapas presentadas debe(n) ser substraído(s):

a) 15% de la puntuación de la pregunta si son cometidos apenas errores de tipo 1, cualquiera que sea
el número;

b) 30% de la puntuación de la pregunta si cometido apenas un error del tipo 2, cualquiera que sea el
número de errores de tipo 1 cometidos;

c) 70% de la puntuación de la pregunta si cometidos más que un error del tipo 2, cualquiera que sea el
número de errores de tipo 1 cometidos.

En la tabla siguiente, se presentan los criterios de clasificación a aplicar, en situaciones específicas, en las respuestas a las preguntas.

Situación	Clasificación
1 Presentación apenas del resultado final.	La respuesta es clasificada con cero puntos.
2 Utilización de procesos de resolución no previstos en los criterios específicos de clasificación.	Se acepta cualquier proceso de resolución científicamente correcto, desde que respete las instrucciones dadas. los criterios específicos serán adaptados, en cada caso al proceso de resolución presentado.
3 Utilización de procesos de resolución que no respeten las instrucciones dadas.	Si la instrucción dada se referir apenas a una etapa de resolución, esa etapa es puntuada con cero puntos. Si la instrucción se referir al proceso global de resolución de la cuestión, la respuesta es clasificada con cero puntos.
4 Utilización de valores numéricos de otras grandezas que no apenas las referidas en el examen (en el enunciado de los ítems, en la tabla de constantes y en la tabla periódica).	Las etapas en que los valores de esas grandezas sean utilizados son puntuadas con cero puntos.
5 Utilización de valores numéricos diferentes de los dados en el examen.	Son considerados errores del tipo 1.
6 Utilización de expresiones o de ecuaciones erróneas.	Las etapas en que esas expresiones o esas ecuaciones sean utilizadas son puntuadas con cero puntos.
7 Obtención o utilización de valores numéricos que carezcan de significado físico.	las etapas en que esos valores sean obtenidos o utilizados son puntuadas con cero puntos.
8 No presentación de los cálculos correspondientes a una o más etapas de resolución.	Las etapas en las cuales los cálculos no sean presentados son puntuadas con cero puntos. Las etapas subsecuentes que de ellas dependan son puntuadas de acuerdo con los criterios de clasificación, desde que sean presentados, por lo menos, los valores de las grandezas a obtener en aquellas etapas.
9 Omisión de una o más etapas de resolución.	Esas etapas y las etapas subsecuentes que de ellas dependan son puntuadas con cero puntos.
10 No explicitación de los valores numéricos a calcular en etapas de resolución intermedias.	La no explicitación de esos valores no implica, por si solo, cualquier desvalorización, desde que sea dada continuidad al proceso de resolución.
11 Ausencia de unidades o presentación de unidades incorrectas en los resultados obtenidos en etapas de resolución intermedias.	Estas situaciones no implican, por si solo, cualquier desvalorización.
12 Presentación de una unidad correcta en el resultado final diferente a aquella que es considerada en los criterios específicos de clasificación.	Esta situación no implica, por si solo, cualquier desvalorización, excepto si hay una instrucción explícita relativa a las unidades a utilizar, caso en que será considerado un error de tipo 2.
13 Presentación de cálculos desnecesarios que evidencian la no identificación de la grandezza cuyo cálculo fue solicitado.	La última etapa prevista en los criterios específicos de clasificación es puntuada con cero puntos.
14 Presentación de valores calculados con aproximaciones incorrectos o con un número incorrecto de dígitos significativos.	En las etapas de resolución intermedias no implican, por si solo, cualquier desvalorización. En el resultado final, son considerados errores del tipo 1.

No retire la grapa del cuaderno. No escriba las respuestas con lápiz. No use corrector.

Anexo 1

Tabla de constantes

Capacidad térmica másica de água líquida	$C_p = 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidad térmica másica de hielo	$C_p = 2,11 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidad térmica másica del aluminio	$C_p = 0,900 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Capacidad térmica másica del vino	$C_p = 4,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Avogadro	$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 9,648 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
Constante de los gases	$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
Constante de Rydberg	$R_H = 13,6 \text{ eV}$
Conversión de Celsius en Kelvin	$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
Conversión de Eletrão-volt en Joule	$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Masa volúmica del aluminio	$\rho = 2,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Masa volúmica da água líquida	$\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Masa volúmica del vino	$\rho = 0,978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2,998 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Anexo 2

Formulario

<p>Ecuación de van't Hoff</p>	$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{ou} \quad \left[\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{R}$ <p>K es la constante de equilibrio de la reacción, a una dada temperatura T; ΔH es la variación de entalpia de la reacción, considerada constante para el intervalo de temperaturas en causa; R es la constante de los gases.</p>
<p>Energía del fotón</p>	$E = \frac{h c}{\lambda}$ <p>h es la constante de Planck; c es la velocidad de la luz en el vacío; λ es la longitud de onda de la radiación.</p>
<p>Energía de un electrón en el nivel n del átomo de hidrógeno</p>	$E_n = -R_H \frac{Z^2}{n^2}$ <p>R_H es la constante de Rydberg; Z es la carga nuclear.</p>
<p>Energía de un electrón en el nivel n de una partícula hidrogenoide</p>	$E_n = -R_H \frac{(Z - B)^2}{n^2}$ <p>B es la constante de apantallamiento.</p>
<p>Volumen del cilindro</p>	$V = \pi r^2 h$ <p>r: radio de la base del cilindro h: altura del cilindro</p>

Anexo 3

Tabla periódica de los elementos químicos

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

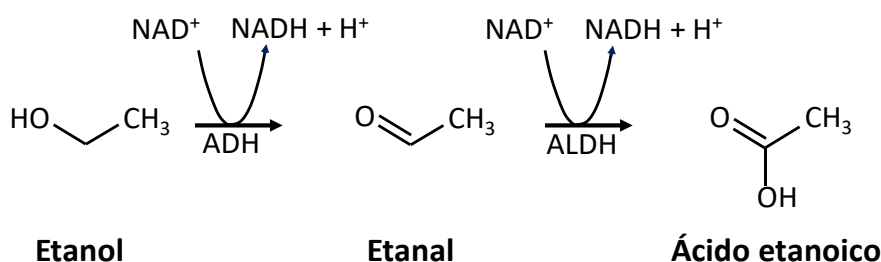
		18		17		16		15		14		13		12		11		10		9		8		7		6		5		4		3		2		1																				
		Número atómico		Elemento		Massa atómica relativa																																																		
2	He	4,00	10	Ne	20,18	9	F	19,00	8	O	16,00	7	N	14,01	6	C	12,01	5	B	10,81	13	Al	26,98	12	Mg	24,31	11	Na	22,99	10	Ne	20,18	9	F	19,00	8	O	16,00	7	N	14,01	6	C	12,01	5	B	10,81	4	Be	9,01	3	Li	6,94	2	He	4,00
18	Ar	39,95	17	Cl	35,45	16	S	32,06	15	P	30,97	14	Si	28,09	13	Al	26,98	12	Mg	24,31	11	Na	22,99	10	Ne	20,18	9	F	19,00	8	O	16,00	7	N	14,01	6	C	12,01	5	B	10,81	4	Be	9,01	3	Li	6,94	2	He	4,00						
36	Kr	83,80	35	Br	79,90	34	Se	78,97	33	As	74,92	32	Ge	72,63	31	Ga	69,72	30	Zn	65,38	29	Cu	63,55	28	Ni	58,69	27	Co	58,93	26	Fe	55,85	25	Mn	54,94	24	Cr	52,00	23	V	50,94	22	Ti	47,87	21	Sc	44,96	20	Ca	40,08	19	K	39,10	18	Ar	39,95
54	Xe	131,29	53	I	126,90	52	Te	127,60	51	Sb	121,76	50	Sn	118,71	49	In	114,82	48	Cd	112,41	47	Ag	107,87	46	Pd	106,42	45	Rh	102,91	44	Ru	101,07	43	Tc	99,95	42	Mo	95,95	41	Nb	92,91	40	Zr	91,22	39	Y	88,91	38	Sr	87,62	37	Rb	85,47	36	Kr	83,80
86	Rn		85	At		84	Po		83	Bi	208,98	82	Pb	207,2	81	Tl	204,38	80	Hg	200,59	79	Au	196,97	78	Pt	195,08	77	Ir	192,22	76	Os	190,23	75	Re	186,21	74	W	183,84	73	Ta	180,95	72	Hf	178,49	71	Ta	180,95	70	Hf	178,49	69	Ta	180,95	68	Pb	207,2
118	Og		117	Ts		116	Lv		115	Mc		114	Fl		113	Nh		112	Cn		111	Rg		110	Ds		109	Mt		108	Hs		107	Bh		106	Sg		105	Db		104	Rf		103	Db		102	Po		101	Bi	208,98			
			71	Lu	174,97	70	Yb	173,05	69	Tm	168,93	68	Er	167,26	67	Ho	164,93	66	Dy	162,50	65	Tb	158,93	64	Gd	157,25	63	Eu	151,96	62	Sm	150,36	61	Pm		60	Nd	144,24	59	Pr	140,91	58	Ce	140,12	57	La	138,91	56	Ba	137,33	55	Cs	132,91	54	Xe	131,29
			103	Lr		102	No		101	Md		100	Fm		99	Es		98	Cf		97	Bk		96	Cm		95	Am		94	Pu		93	Np		92	U	238,03	91	Pa	231,04	90	Th	232,04	89	Ac		88	Ra		87	Fr		86	Rn	

Pregunta 1: Metabolismo del Alcohol

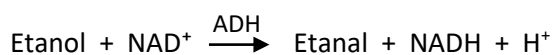
Questão	1.1	1.2	1.3.1	1.3.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Total
Cotação	15	15	10	10	20	15	25	20	20	20	170
Classificação											

Después de beber una bebida alcohólica, el etanol es completamente absorbido por el tubo digestivo sin sufrir digestión previa, difundándose por todo el organismo a través de la corriente sanguínea.

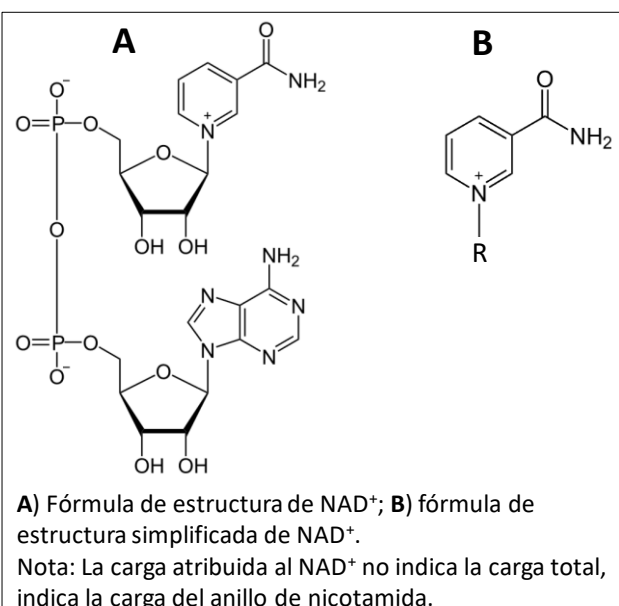
La mayor parte del etanol ingerido es metabolizado en el hígado por acciones de las enzimas alcohol deshidrogenase (ADH) y aldehído deshidrogenase (ALDH) a través de un mecanismo de reacción en dos etapas. El metabolismo de etanol se inicia con su transformación en etanal, que después es transformado en ácido etanoico. El restante etanol es excretado sin cualquier transformación por la orina, sudor y respiración.



1.1 En la primera etapa, el etanol (EtOH) sufre una reacción de oxidación/reducción con el dinucleótido de nicotinamida e adenina (NAD⁺), que es un intermediario metabólico derivado de la vitamina B3 (niacina). La reacción es catalizada por la enzima alcohol deshidrogenase, ADH.

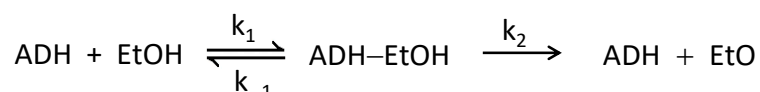


Escriba las semi-ecuaciones que traducen la reacción de eliminación del etanol con producción de etanal e identifique el oxidante y el reductor.



Resposta 1.1

1.2 El mecanismo de la reacción anterior se describe por la combinación inicial del etanol con la enzima alcohol deshidrogenase para formar un complejo enzima-etanol, (ADH–EtOH), con una constante de velocidad k_1 , seguida por la conversión de ese complejo en los correspondientes productos de la reacción (ADH + EtO), con una constante de velocidad k_2 , o por la disociación del complejo con una constante de velocidad k_{-1} .



De una manera general, la formación del complejo intermediario ADH–EtOH y la regeneración de la enzima ADH ocurren en un régimen de estado estacionario, lo que promueve que la formación del complejo intermediario ADH–EtOH y la regeneración de la enzima ADH ocurran a la misma velocidad.

En estas condiciones, la velocidad de formación de etanal, v , se puede expresar por:

$$v = \frac{k_2 [\text{ADH}]_t [\text{EtOH}]}{K_M + [\text{EtOH}]}$$

en que $[\text{ADH}]_t$ es la concentración total de la enzima alcohol deshidrogenase y K_M es definido por:

$$K_M = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1}$$

La velocidad de formación de etanal es, muchas veces, representada gráficamente en la forma de $1/v$ vs. $1/[\text{EtOH}]$. Teniendo en consideración esta representación, seleccione la afirmación verdadera (VE).

	K_M se identifica con el simétrico del recíproco de la abscisa en el origen
	K_M se identifica con el recíproco de la abscisa en el origen
	K_M se identifica con la pendiente
	K_M se identifica con el simétrico del recíproco de la ordenada en el origen
	K_M se identifica con el recíproco de la ordenada en el origen

1.3 En ciertas condiciones, la expresión de la velocidad de formación de etanal puede ser muy simplificada.

1.3.1 Escriba la expresión de la velocidad de formación de etanal cuando la concentración de etanol es muy superior al valor de K_M .

Respuesta 1.3.1

1.3.2 Escriba la expresión de la velocidad de formación de etanal cuando la concentración de etanol es muy inferior al valor de K_M .

Respuesta 1.3.2

1.4 En Portugal, está prohibido conducir con una tasa de alcohol en sangre igual o superior a 50 mg de etanol por 100 cm³ de sangre. Considere $k_2 = 1,33 \text{ s}^{-1}$ y $K_M = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Indique el orden de la cinética de la reacción en relación al etanol, cuando un conductor está inhibido de conducir por efecto del alcohol.

Respuesta 1.4

1.5 La Figura 1.1 muestra como varia la concentración de etanol en sangre de un individuo adulto con el tiempo. Calcule la velocidad con la que el etanol es eliminado en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

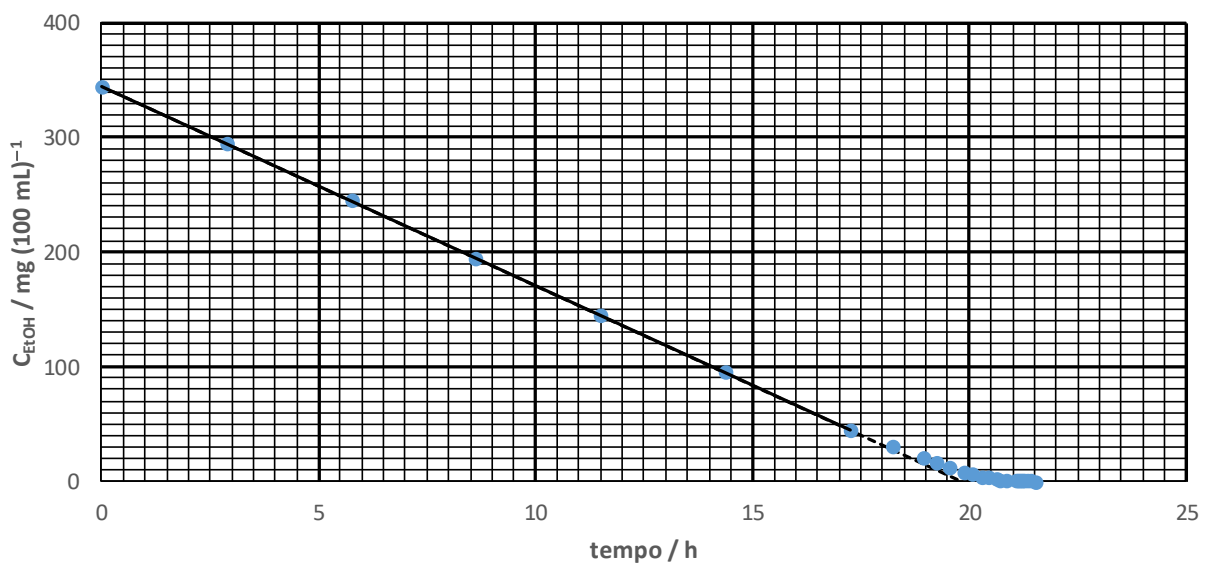


Figura 1.1

Resposta 1.5

1.6 Calcule la concentración total de la enzima alcohol deshidrogenase en un individuo adulto. Asuma que $[ADH]_t$ permanece constante a lo largo del tiempo.

Si no respondió a la pregunta anterior, considere $v = -1,00 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Resposta 1.6

1.7 Un individuo adulto tiene una concentración de etanol en sangre de $200 \text{ mg} / 100 \text{ cm}^3$. Cuantas horas estará inhibido de conducir?

Respuesta 1.7

1.8 Además de etanol, la enzima alcohol deshidrogenase también metaboliza otros alcoholes, tales como el metanol, cuya ley cinética se describe por $k_2 = 1,10 \text{ s}^{-1}$ y $K_M = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Cual es el alcohol (metanol o etanol) que presenta el mayor valor para la velocidad máxima de reacción? Justifique.

Respuesta 1.8

1.9 Cual de los alcoholes tiene ventaja en la competición por la enzima alcohol deshidrogenase cuando la concentración de los dos alcoholes es semejante? Justifique.

Respuesta 1.9

Pregunta 2: Envases Funcionales

Cuestiones	2.1	2.2	2.3.1	2.3.2	2.3.3	2.3.4	Total
Puntuación	25	25	20	50	30	20	170
Clasificación							

La comercialización de pequeñas porciones de vino en envases de lata de aluminio ha sido implementada desde 2009. Este nuevo concepto presenta varias ventajas competitivas en relación al tradicional envase de vidrio, por ejemplo, es más fácil de transportar y sin riesgo de partirse, no necesita de vaso ni de tapa.

Siendo el aluminio un buen conductor térmico, el envase de lata se enfría, no solo más rápidamente sino que también de forma más uniforme que cualquier otro envase en el mercado.

Considere que se pretende enfriar, a la presión normal, varios envases de lata de aluminio, que contienen vino, con forma cilíndrica (altura: 8,00 cm y diámetro de la base: 5,00 cm) desde temperatura ambiente (22,0 °C) hasta 10,0 °C. Como fuente de frío se usan 10,0 Kg de hielo retirado de un frigorífico a -30,0 °C.

2.1 Considerando los datos de la Tabla de constantes y que $\Delta H_{\text{fusión}}(\text{H}_2\text{O}) = 6,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcule la energía absorbida por la masa de agua inicial hasta alcanzar la temperatura de 10,0 °C.

Respuesta 2.1

2.2 Cuantos envases de lata de aluminio son enfriadas por los 10,0 Kg de hielo? Considere que el aluminio tiene un espesor de 0,220 mm y los datos de la Tabla de constantes.

Respuesta 2.2

2.3 La aceptación de las latas de aluminio se debe también al reconocimiento generalizado de que reúnen las condiciones necesarias para ser las precursoras de los envases funcionales, en particular con la funcionalidad de auto-refrigeración.

La tecnología mas simple de auto-refrigeración de un líquido se fundamenta en la disolución endotérmica de un sal.

Teniendo en consideración las características de la lata de aluminio indicadas en Figura 2.1 y los datos de la Tabla 2.1, le proponemos que proyecte el enfriamiento de 10,0 °C de la bebida alcohólica, usando las características termodinámicas de la disolución en agua del nitrato de amonio y del tiosulfato de sodio.

No retire la grapa del cuaderno. No escriba las respuestas con lápiz. No use corrector

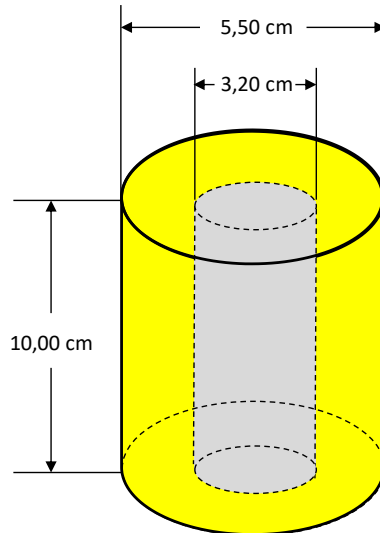


Figura 2.1: Dimensões de la lata de aluminio. Espesor de la hoja de aluminio: 0,220 mm. Gris: cavidad destinada a la auto-refrigeración. Amarillo: volumen ocupado por la bebida alcohólica.

Tabla 2.1: Datos termodinámicos referentes a los sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y NH_4NO_3 .

Transformación	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	47,2
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	-----
$\text{NH}_4^+(\text{g}) + \text{NO}_3^-(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	-646
$\text{NH}_4^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq})$	-307
$\text{NO}_3^-(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq})$	-314

2.3.1 Calcule la entalpía de disolución del $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$.

Respuesta 2.3.1

2.3.2 Calcule la energía necesaria para satisfacer los requisitos do proyecto.


Resposta 2.3.2

2.3.3 Para los dos sales, calcule la masa mínima necesaria para satisfacer los requisitos do proyecto. Si no respondió la pregunta anterior, considere que el proyecto requiere una energía de 10,0 kJ.

Respuesta 2.3.3

2.34 Considerando los datos de la Tabla 2.2, cual el sal que seleccionaría para la concretización del proyecto?

Tabla 2.2: Solubilidad en agua, coste y pictograma de los sales $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e NH_4NO_3 .

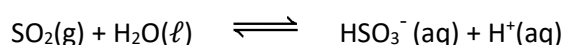
Sal	Solubilidad en agua (20 °C)	coste	Pictograma
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{s})$	70,1 g / 100 mL	2,64 € / g	No es una substancia peligrosa
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	192 g / 100 mL	3,35 € / g	

Respuesta 2.3.4

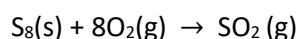
Pregunta 3: Azufre, un Aliado de la Viña

Questão	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	Total
Cotação	30	20	10	50	25	20	50	25	30	260
Classificação										

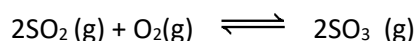
El uso de aditivos químicos es una práctica común utilizada en la conservación de alimentos, del que es ejemplo el anión hidrógenosulfito utilizado como agente antimicrobiano y antioxidante en diversos alimentos y bebidas fermentadas, como el vino. Este aditivo se produce por disolución de dióxido de azufre en agua, siendo el proceso traducido por la ecuación química siguiente:



El dióxido de azufre puede ser obtenido por combustión de azufre sólido en oxígeno:



En la presencia de exceso de oxígeno, el dióxido de azufre es parcialmente oxidado a trióxido de azufre.



3.1 A pesar de que la forma más estable del azufre, en el estado sólido, es el alótropo S_8 , en ciertas condiciones experimentales ocurren también otros alótropos, como las formas S_6 y S_4 . Clasifique las afirmaciones siguientes en verdaderas (VE) o falsas (FA).

	Las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4) tienen la misma masa molar.
	El número de moléculas por mol es igual para las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4).
	La masa de azufre por mol es igual para las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4).
	El número de átomos por mol es igual para las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4).
	Masas iguales de las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4) tienen el mismo número de átomos.
	Las 3 formas alotrópicas (S_8 , S_6 y S_4) tienen la misma fórmula empírica.

3.2 Represente las estructuras de Lewis para las moléculas de SO_2 y SO_3 , respetando la regla del octeto. Identifique las cargas formales atribuidas a los átomos en cada una de las estructuras moleculares así obtenidas.

Respuesta 3.2

3.3 Indique la geometría probable de las moléculas de SO_2 y SO_3 .

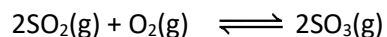
Respuesta 3.3

3.4 A partir de la combustión de 100 ton de azufre sólido, en su forma alotrópica más estable, en presencia de un gran exceso de dióxígeno gas, se formaron 207 ton de una mezcla gaseosa de SO_2 y SO_3 . Calcule el porcentaje de SO_2 producido.

Respuesta 3.4

3.5 El efecto de la temperatura en el valor de la constante de equilibrio de una reacción, a presión constante, se cuantifica a través de la ecuación de van't Hoff.

Para la reacción de oxidación del dióxido de azufre, traducida por la ecuación química siguiente:



la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura, en el intervalo entre 250 K y 1000 K, es lineal y está representada en la Figura 3.1.

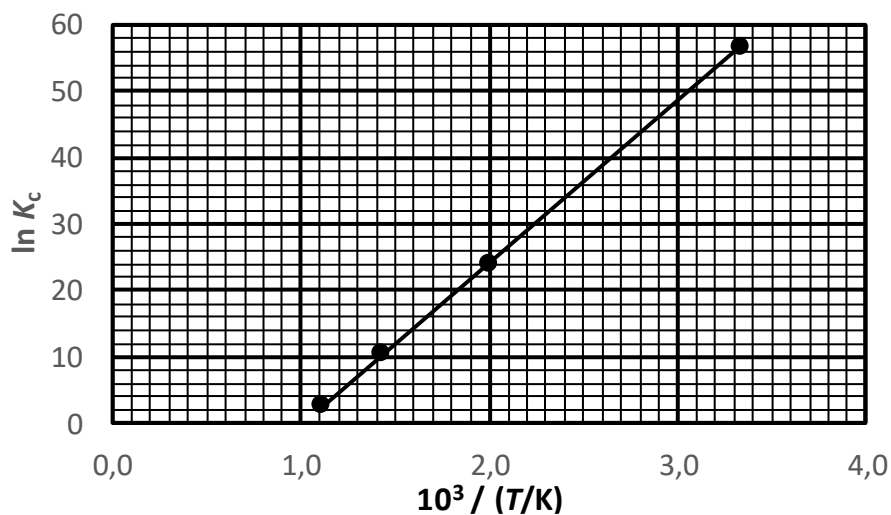


Figura 3.1

Diga, justificando, si la reacción es exotérmica o endotérmica en el referido intervalo de temperaturas y cual es el valor de la respetiva variación de entalpía de reacción.

Respuesta 3.5

3.6 Calcule el valor de la constante de equilibrio, K_c , de la reacción de oxidación del dióxido de azufre, a la temperatura de 600 °C, a partir de la ecuación algebraica de la función $\ln K_c = f(1/T)$.

Resposta 3.6

3.7 En un reactor con la capacidad de 5000 dm^3 , se introdujeron 416 Kg de SO_2 y 200 Kg de SO_3 . Admitiendo que el reactor funciona como un sistema cerrado, calcule la fracción molar de O_2 en el interior del reactor, después de haber llegado al estado de equilibrio a la temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Si no resolvió la línea anterior, considere que el valor de K_c es 30.

Nota: Para hacer el cálculo debe introducir hipótesis de simplificación, debidamente justificadas.

Respuesta 3.7

3.8 Prevea como variará la composición de equilibrio de la mezcla de reacción considerada anteriormente, cuando el sistema se somete a las siguientes perturbaciones:

- i) adición de O_2 .
- ii) disminución de la presión del sistema de reacción por aumento del volumen.
- iii) aumento de la presión del sistema de reacción por adición de un gas inerte, sin haber variación del volumen.
- iv) disminución de la temperatura.
- v) eliminación de SO_2 .

Respuesta 3.8

3.9 Considere todavía el equilibrio referente a la reacción de oxidación del dióxido de azufre en un sistema cerrado. La Figura 3.2 presenta los esbozos de los gráficos de la relación entre la temperatura del reactor, T , y la concentración de equilibrio, C_{eq} , de una de las especies reaccionales, cuando la presión total en el sistema es P_A o P_B , conforme se hace variar el volumen del reactor.

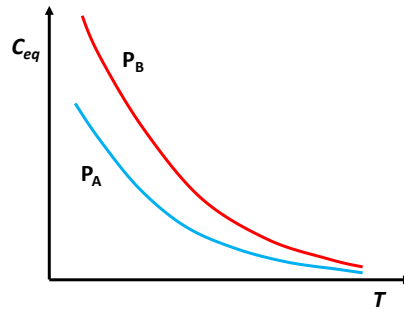


Figura 3.2

Indique, justificando, si la especie a la que el gráfico se refiere es un reactivo o un producto de la reacción y concluya sobre cual de las presiones, P_A o P_B , es menor.

Respuesta 3.9

Pregunta 4: Consecuencias de la Cuantificación de la Energía del Átomo

Pregunta	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Total
Puntuación	10	10	10	15	15	15	10	15	20	120
Clasificación										

Las espectroscopias de emisión y absorción atómica son las técnicas de análisis química oficialmente reconocidas por la OIV, Organización Internacional de la Viña y del Vino, para identificar y cuantificar los elementos metálicos presentes en el vino. El principio de funcionamiento de estas técnicas hace uso de la emisión o de la absorción de radiación por los átomos libres de los elementos metálicos en el estado gaseoso. Dado que las muestras para realizar el ensayo no son constituidas por átomos libres, es necesario someterlas a un tratamiento previo de modo a transformarlas en un vapor atómico. La atomización se consigue a temperaturas elevadas y próximas de 2300 °C, en que la mayoría de los átomos libres se mantendrá en su estado fundamental, estando aptos para absorber y posteriormente emitir radiación electromagnética apropiada.

De acuerdo con el modelo de la cuantificación de la energía del átomo, el mecanismo de la emisión atómica resulta de la excitación de un electrón del átomo para un nivel de energía más elevado, siguiéndose una emisión de una cantidad discreta de energía radiante, cuando el electrón regresa al nivel inicial (de una sola vez o en una serie de pasos correspondientes a transiciones electrónicas para niveles de energía intermedios).

4.1 Cual es la energía del electrón, expresada en eV, cuando el átomo de hidrógeno se encuentra en el estado fundamental?

Respuesta 4.1

4.2 Calcule la energía de ionización del átomo de hidrógeno en el estado fundamental, expresada en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Respuesta 4.2

4.3 Calcule la frecuencia de la radiación emitida referente a la transición electrónica $2p \rightarrow 1s$ en el átomo de hidrógeno, conocida por línea de Lyman- α .

Respuesta 4.3

4.4 La línea Lyman- α del hidrógeno y de algunos iones mono-electrónicos (partículas hidrogenoides) es frecuentemente utilizada para investigar las estrellas formadas en el Universo longinco. Por ejemplo, el espectro de emisión de la Supernova remnant E0102-72 presenta varias líneas de Lyman- α , en que una de ellas se refiere a la radiación emitida por el átomo de hidrógeno y las restantes a la radiación emitida por iones mono-electrónicos de otros elementos.

Una de las líneas de Lyman- α más intensa del espectro de emisión de la Supernova remnant E0102-72 ocurre a la frecuencia de $1,58 \times 10^{17}$ Hz. Identifique el elemento que la originó.

Respuesta 4.4

4.5 Un otro elemento presente en la composición de la Supernova remnant E0102-72 tiene la línea Lyman- α en la frecuencia de $2,47 \times 10^{17}$ Hz. Determine la carga del ion mono-electrónico del elemento.

Resposta 4.5

4.6 Para átomos o iones monoatômicos con más de un electrón, como por ejemplo el litio, la carga nuclear sentida por el electrón de valencia es menor que la carga nuclear Z , una vez que los electrones de la capa interna ejercen un blindaje o apantallamiento parcial de la carga nuclear Z . Por esta razón, la ecuación anterior que traduce la energía de un electrón en una partícula hidrogenoide tendrá que ser alterada de modo a incluir el efecto del blindaje.

Dado que la 1ª energía de ionización del litio es de 519 kJ mol^{-1} , calcule la constante de blindaje/apantallamiento para el electrón de valencia del átomo de litio en el estado fundamental.

Respuesta 4.6

4.7 El espectro de emisión del litio incluye una serie de líneas espectrales, entre otras, provenientes de la transición del electrón de valencia de orbitales nd (n: número cuántico principal) para el orbital 2p, que tiene la particularidad de que el inverso de la longitud de onda de la radiación emitida ($1/\lambda$) es directamente proporcional a ($1/n^2$) (Figura 4.1).

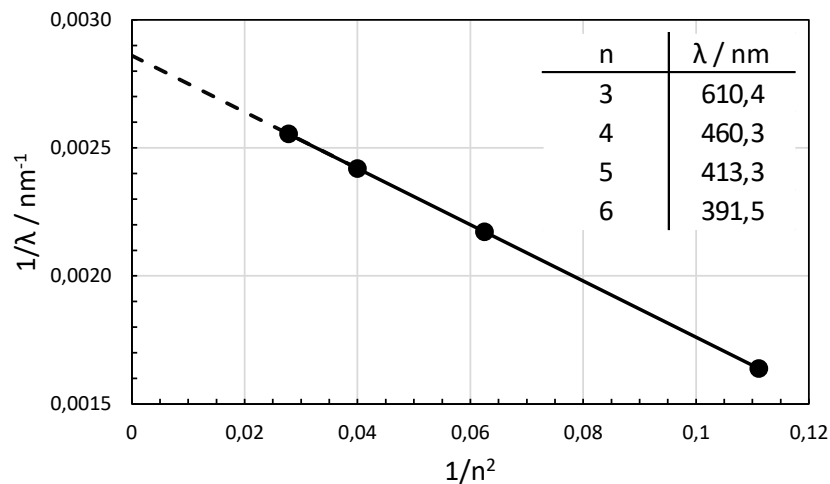


Figura 4.1

El origen de la relación lineal entre ($1/\lambda$) y ($1/n^2$) es el hecho de que (**$1/n^2$**) es **proporcional a la energía de ionización (EI)** de un átomo de litio excitado en un nivel energético nd.

$$EI(nd) = k \frac{1}{n^2}$$

en que k es una constante.

Explique por que la serie de líneas espectrales provenientes de la transición $nd \rightarrow 2p$ no contiene las líneas correspondientes a $n = 1$ e $n = 2$.

Respuesta 4.7

4.8 Determine el valor de la energía de ionización para un átomo de litio excitado en el nivel energético 2p, expresada en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, usando la información de la representación gráfica de la Figura 4.1.

Resposta 4.8

4.9 El color rojo de la llama de litio, cuya longitud de onda es 670,8 nm, es atribuida a la transición del electrón de valencia entre el nivel excitado de más baja energía (2p) y el estado fundamental (2s). Confirme el valor de la 1ª energía de ionización del átomo de litio (519 kJ mol^{-1}). Si no resolvió la línea anterior considere $EI = 350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Respuesta 4.9

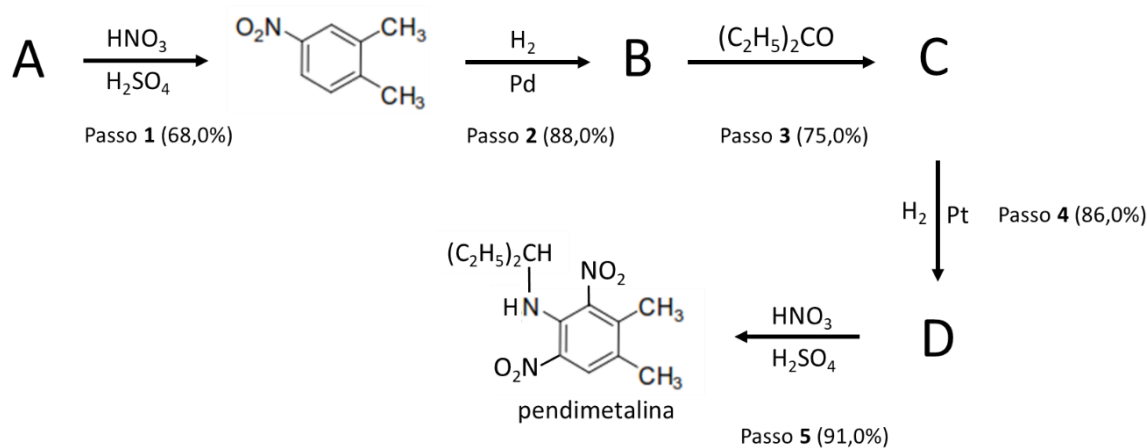
Pregunta 5: El Herbicida Pendimetalina

Pregunta	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Puntuación	20	20	20	10	15	10	10	10	30	15	160
Clasificación											

Las especies invasoras, vulgarmente designadas por malas hierbas, causan sistemáticamente importantes perjuicios en la viña, debido a la competición que establecen con las cepas de vid tanto en relación al agua, como en relación a los nutrientes existentes en el suelo durante el periodo crítico de mayor desenvolvimiento vegetativo. Esa competición se traduce, por un lado, en la disminución del crecimiento de cepas jóvenes y, por otro, en la reducción de la cantidad y calidad de la producción.

La práctica de realizar cubiertas vegetales y de la movilidad del suelo son dos formas de control sostenible de las invasoras, promoviendo el equilibrio entre las relaciones suelo/vid, garantizando menores pérdidas de agua por evapotranspiración en el verano y facilitando la creación de alternativas para insectos predadores. Todavía, estos procedimientos no son totalmente eficaces para combatir ciertas invasoras, como por ejemplo las vivaces, que se propagan por rizomas, estolones y bulbos, para las que es necesario recorrer al control químico con herbicida sistémico.

Uno de esos herbicidas es la pendimetalina, cuya síntesis está descrita en el esquema de reacción siguiente:



Durante la preparación de la pendimetalina, las especies A, B, C y D fueron sometidas al ensayo de análisis elemental cuyos resultados se presentan en la Tabla 5.1

Tabla 5.1: Resultados del análisis elemental efectuada a las especies A, B, C y D.

Especie	Elemento / % en masa		
	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno
A	90,5	9,5	0,0
B	79,3	9,2	11,6
C	82,5	10,1	7,4
D	81,6	11,1	7,3

5.1 Escriba la fórmula química de las especies A, B, C y D.

Resposta 5.1

5.2 Escriba la fórmula de estructura de las especies A, B, C y D.

Respuesta 5.2

Espécie A	Espécie B
Espécie C	Espécie D

5.3 Escriba las ecuaciones químicas, debidamente ajustadas, que traducen las reacciones descritas por los pasos 1, 3, 4 y 5.

Respuesta 5.3

5.4 Escriba la ecuación química, debidamente ajustada, que traduce la reacción del paso 2 a partir de las respectivas ecuaciones de las semi-reacciones.

Respuesta 5.4

5.5 La pendimetalina se comercializa en la forma de una micro-emulsión con una concentración de $330 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. El combate a las malas hiervas es extremadamente eficaz cuando la pendimetalina comercial se aplica en dosis anuales de $4,5 \text{ dm}^3$ por hectárea de área de terreno.

Determine la masa de 1,2-dimetil-4-nitrobenceno necesaria para producir la cantidad anual de pendimetalina usada en el combate a las malas hierbas en un área de 26 mil hectáreas de terreno.

Respuesta 5.5

5.6 La pendimetalina sufre degradación fotocatalítica en medio acuoso en la presencia de nanopartículas de TiO_2 . La Figura 5.1 muestra el esquema de las reacciones de la activación del fotocatalizador en medio acuoso.

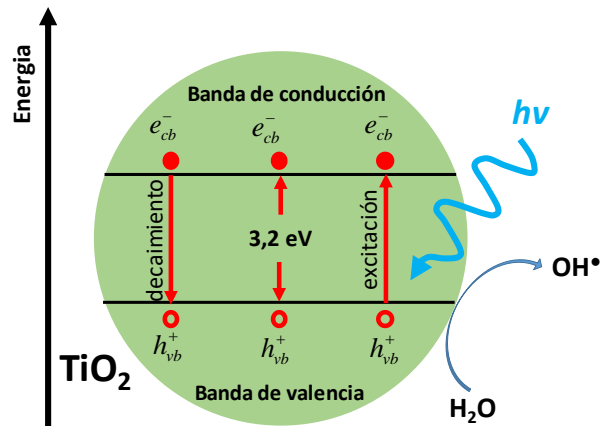
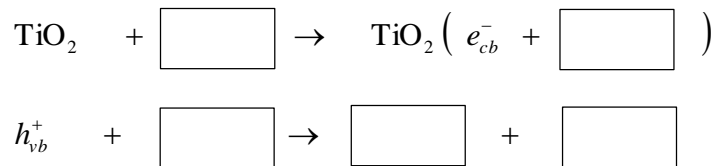
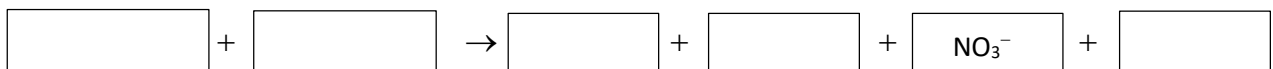


Figura 5.1

Complete las ecuaciones químicas que traducen las reacciones de activación del fotocatalizador en medio acuoso.



5.7 Escriba la ecuación química, debidamente ajustada, que traduce la reacción completa de la oxidación fotocatalítica de la pendimetalina en medio acuoso.



5.8 La solubilidad de la pendimetalina en agua es bastante baja y depende del pH. Por ejemplo, la temperatura de 20 °C, la solubilidad de la pendimetalina es de 0,33 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 7 y de 0,54 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a pH 4.

Explique la variación de la solubilidad de la pendimetalina con el pH.

Resposta 5.8

5.9 La adición de β -ciclodextrina, β -CD, a una solución de pendimetalina en una mezcla agua/etanol origina un único producto formado por la combinación directa de las dos sustancias que se designa por aducto.

Con el objetivo de se conocer la proporción de combinación entre la pendimetalina y la β -CD, se prepararon separadamente soluciones equimolares de pendimetalina y de β -CD en mezclas iguales de agua/etanol. Se prepararon varias soluciones por mezcla de diferentes volúmenes de las dos soluciones anteriores, respetando la condición de mantener constante la suma de los volúmenes adicionados de cada una de ellas. Las soluciones resultantes fueron analizadas por espectrofotometría en la región de UV, registrándose la absorbancia a la longitud de onda de 246 nm.

En la Figura 5.2 está representada la absorbancia de las diferentes soluciones analizadas en función de la fracción molar de la pendimetalina.

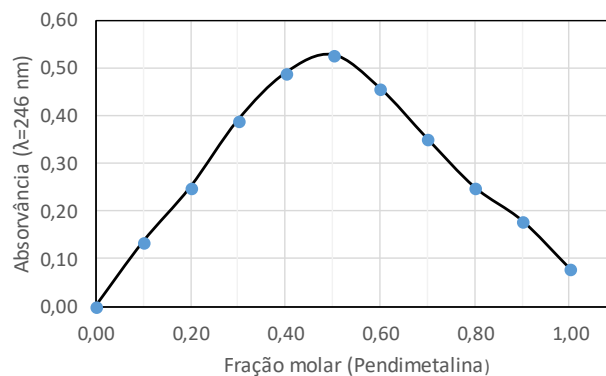


Figura 5.2

Clasifique las afirmaciones siguientes en verdaderas (VE) o falsas (FA).

	La β -CD absorbe radiación UV con $\lambda = 246$ nm.
	El aducto absorbe radiación UV con $\lambda = 246$ nm.
	La pendimetalina absorbe radiación UV con $\lambda = 246$ nm.
	La contribución de la β -CD para la absorbancia medida ($\lambda = 246$ nm) disminuye cuando la fracción molar de la pendimetalina aumenta hasta 0,50.
	La contribución del aducto para la absorbancia medida ($\lambda = 246$ nm) disminuye cuando la fracción molar de la pendimetalina aumenta desde 0,50 hasta 1,00.
	La contribución de la pendimetalina para la absorbancia medida ($\lambda = 246$ nm) disminuye cuando la fracción molar aumenta desde 0,50 hasta 1,00.

5.10 Determine la proporción de combinación entre la pendimetalina y la β -CD en el aducto.

Respuesta 5.10