

IChO 1968

Problemas teóricos y soluciones · Praga, Checoslovaquia · 4 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1968/

Problema 1: Composición de una mezcla irradiada de hidrógeno y cloro

Una mezcla de hidrógeno y cloro mantenida en un matraz cerrado a temperatura constante se irradió con luz dispersa. Al cabo de cierto tiempo, el contenido de cloro disminuyó un 20 % con respecto al de la mezcla inicial y la mezcla resultante tenía la siguiente composición: 60 % en volumen de cloro, 10 % en volumen de hidrógeno y 30 % en volumen de cloruro de hidrógeno.

Preguntas:

1.1 ¿Cuál es la composición de la mezcla gaseosa inicial?

1.2 ¿Cómo se obtienen el cloro, el hidrógeno y el cloruro de hidrógeno?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

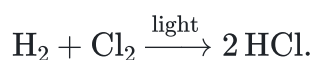
Respuestas

- 1.1** La mezcla inicial contenía **75 % en volumen de cloro**, Cl_2 , ClCl , y **25 % en volumen de hidrógeno**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$.
- 1.2** Algunos métodos representativos de obtención son:
 - Cloro:** oxidación del ácido clorhídrico concentrado con óxido de manganeso(IV); industrialmente, electrólisis de salmuera.
 - Hidrógeno:** reacción del zinc con ácido clorhídrico diluido; industrialmente, reformado con vapor seguido de la reacción de desplazamiento del gas de agua, o como coproducto de la electrólisis de salmuera.
 - Cloruro de hidrógeno**, HCl , $[\text{H}]\text{Cl}$: reacción del cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado; industrialmente, combinación directa de hidrógeno y cloro.

Solución

1.1 Composición inicial

La reacción inducida por la luz es



Para gases a la misma temperatura y presión, las fracciones en volumen son iguales a las fracciones molares. La reacción consume dos moles de reactivos gaseosos por cada dos moles de producto gaseoso formado, por lo que la cantidad total de gas permanece constante.

Tomemos como base **100 mol de la mezcla final**:

$$n(\text{Cl}_2) = 60 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 10 \text{ mol}, \quad n(\text{HCl}) = 30 \text{ mol}.$$

La mezcla inicial contenía únicamente hidrógeno y cloro. Por tanto, la formación de 30 mol de cloruro de hidrógeno consumió

$$n_{\text{consumido}}(\text{H}_2) = n_{\text{consumido}}(\text{Cl}_2) = \frac{30}{2} = 15 \text{ mol}.$$

El balance de materia es:

Gas	Cantidad inicial	Variación	Cantidad final
Cl ₂	75 mol	−15 mol	60 mol
H ₂	25 mol	−15 mol	10 mol
HCl	0 mol	+30 mol	30 mol
Total	100 mol	0 mol	100 mol

Por tanto,

Mezcla inicial: 75 % en volumen Cl₂ y 25 % en volumen H₂.

La disminución relativa del cloro es

$$\frac{75 - 60}{75} \times 100\% = 20\%,$$

lo que concuerda con la disminución indicada.

1.2 Obtención de los gases

La pregunta no especifica una escala de producción, por lo que se presentan métodos representativos de laboratorio e industriales.

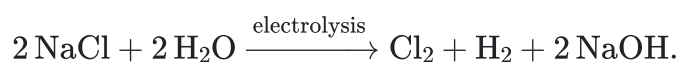
Cloro

En el laboratorio, al calentar óxido de manganeso(IV) con ácido clorhídrico concentrado se produce cloro:



El manganeso se reduce del estado de oxidación +4 al +2, mientras que el cloro se oxida de −1 a 0.

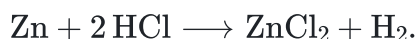
Industrialmente, se somete a electrólisis una disolución acuosa concentrada de cloruro de sodio — salmuera—:



El cloro se forma en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo. Los productos de los electrodos se mantienen separados para permitir la recogida de los gases y evitar que reaccionen entre sí o con la disolución de hidróxido de sodio.

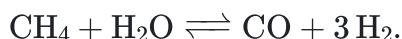
Hidrógeno

En el laboratorio, el zinc reacciona con ácido clorhídrico diluido:



El zinc se oxida de 0 a +2, y el hidrógeno se reduce de +1 a 0.

El hidrógeno también se obtiene industrialmente como producto catódico de la electrólisis de salmuera, como se ha mostrado anteriormente. Otra vía importante es la reacción catalítica del metano con vapor de agua a alta temperatura:



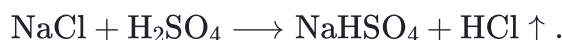
A continuación, se hace reaccionar el monóxido de carbono con más vapor de agua mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua:



Tras eliminar el dióxido de carbono y otras impurezas, se obtiene hidrógeno.

Cloruro de hidrógeno

En el laboratorio, el calentamiento suave de cloruro de sodio con ácido sulfúrico concentrado produce cloruro de hidrógeno gaseoso:

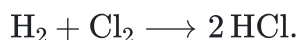


Con un calentamiento más intenso y suficiente cloruro de sodio, la reacción global es



La baja volatilidad del ácido sulfúrico permite expulsar de la mezcla el cloruro de hidrógeno volátil.

Industrialmente, el cloruro de hidrógeno puede producirse mediante la combinación directa controlada de hidrógeno y cloro:



La absorción en agua del cloruro de hidrógeno gaseoso resultante produce ácido clorhídrico.

Nombres y SMILES de las sustancias adicionales utilizadas anteriormente

Para las sales y los sólidos de estructura extendida, las representaciones separadas por puntos que se muestran a continuación indican las composiciones iónicas formales de las unidades fórmula; no describen una molécula discreta, una red cristalina ni la solvatación.

Fórmula	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
MnO ₂	Óxido de manganeso(IV)	[Mn+4].[O-2].[O-2]
MnCl ₂	Cloruro de manganeso(II)	[Mn+2].[Cl-].[Cl-]
NaCl	Cloruro de sodio	[Na+].[Cl-]
NaOH	Hidróxido de sodio	[Na+].[OH-]
ZnCl ₂	Cloruro de zinc	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
CH ₄	Metano	C
CO	Monóxido de carbono	[C-]#[O+]
CO ₂	Dióxido de carbono	O=C=O
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O
NaHSO ₄	Hidrogenosulfato de sodio	[Na+].OS(=O)(=O)[O-]
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]

El zinc, Zn , es un sólido metálico; $[\text{zn}]$ representa un átomo individual de zinc, no su red metálica.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Ecuaciones de tres reacciones redox

Escriba las ecuaciones de las siguientes reacciones:

2.1 Oxidación del cloruro de cromo(III) con bromo en disolución alcalina (KOH).

2.2 Oxidación del nitrito de potasio con permanganato de potasio en disolución ácida (H_2SO_4).

2.3 Acción del cloro sobre el agua de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en una mezcla de reacción fría.

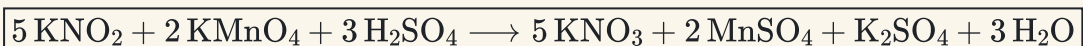
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

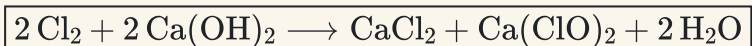
• 2.1



• 2.2



• 2.3



Solución

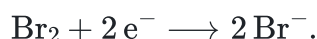
2.1

El bromo oxida el cromo del estado de oxidación $+3$ al $+6$. En disolución alcalina, la especie de cromo(VI) resultante es el **cromato**, CrO_4^{2-} . El bromo se reduce del estado de oxidación 0 al -1 , formando **bromuro**, Br^- .

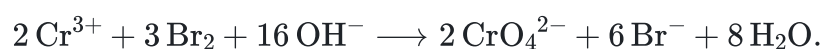
Las semirreacciones en disolución alcalina son



y



Al multiplicar la primera por 2 y la segunda por 3 , se equilibra la transferencia de seis electrones:



Al reincorporar los iones espectadores potasio y cloruro, se obtiene la ecuación molecular de **2.1**. Las sales producidas son cromato de potasio, bromuro de potasio y cloruro de potasio.

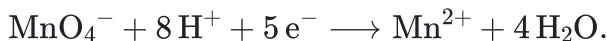
2.2

El nitrógeno se oxida de +3 en el **nitrito**, NO_2^- , a +5 en el **nitrato**, NO_3^- , perdiendo dos electrones por átomo de nitrógeno. El manganeso se reduce de +7 en el **permanganato**, MnO_4^- , a +2 en disolución ácida, ganando cinco electrones por átomo de manganeso.

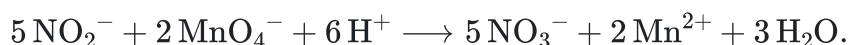
Las semirreacciones son



y



Al multiplicar la primera por 5 y la segunda por 2, y cancelar después los electrones, el agua y los iones hidrógeno, se obtiene



Los seis iones hidrógeno requieren tres unidades fórmula de ácido sulfúrico. Al reincorporar el potasio y el sulfato, se obtiene la ecuación de **2.2**, con nitrato de potasio, sulfato de manganeso(II) y sulfato de potasio como sales producidas.

2.3

En una mezcla alcalina fría, el cloro experimenta una **desproporción**:

- Un átomo de cloro se reduce de 0 a -1 , formando cloruro.
- El otro se oxida de 0 a $+1$, formando **hipoclorito**, ClO^- .

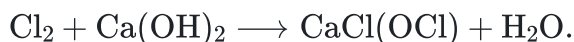
Por tanto, el cloruro y el hipoclorito se forman en cantidades iguales. Al ajustar el oxígeno y el hidrógeno con hidróxido y agua, se obtiene



El calcio permanece en el estado de oxidación +2. Al utilizar hidróxido de calcio como fuente de hidróxido, se obtienen cloruro de calcio e hipoclorito de calcio:



La misma estequiometría puede escribirse utilizando la notación abreviada formal de una sal mixta



Aquí, el cloruro hipoclorito de calcio, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^{-}] \cdot [\text{O}^{-}]\text{Cl}$, representa la composición de los productos acuosos en términos de calcio, cloruro e hipoclorito.

Nombres y SMILES

Las sales de estas ecuaciones están constituidas por iones; a continuación se indican los SMILES de sus iones constituyentes, cuyas proporciones se especifican mediante las fórmulas químicas.

Molécula o ion	SMILES
Bromo, Br_2	BrBr
Cloro, Cl_2	ClCl
Agua, H_2O	O
Ácido sulfúrico, H_2SO_4	OS(=O)(=O)O
Ion hidrógeno, H^+	[H+]

Molécula o ion	SMILES
Ion hidróxido, OH^-	[OH-]
Ion potasio, K^+	[K+]
Ion calcio, Ca^{2+}	[Ca+2]
Ion cromo(III), Cr^{3+}	[Cr+3]
Ion manganeso(II), Mn^{2+}	[Mn+2]
Ion cloruro, Cl^-	[Cl-]
Ion bromuro, Br^-	[Br-]
Ion cromato, CrO_4^{2-}	[O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
Ion nitrito, NO_2^-	[O-] N=O
Ion nitrato, NO_3^-	[O-] [N+] (=O) [O-]
Ion permanganato, MnO_4^-	[O-] [Mn] (=O) (=O) =O
Ion sulfato, SO_4^{2-}	[O-] S (=O) (=O) [O-]
Ion hipoclorito, ClO^-	[O-] Cl

Estos SMILES no especifican la solvatación ni las estructuras cristalinas iónicas. El cromato, el permanganato y el sulfato presentan disposiciones tetraédricas de los átomos de oxígeno alrededor de sus átomos centrales; el nitrato tiene geometría trigonal plana y el nitrito, angular. Los SMILES de los oxoaniones muestran formas de resonancia representativas, en lugar de una localización única de los enlaces y la carga.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Combustión del gas de alto horno

El gas que sale de un alto horno tiene la siguiente composición:

12.0 % en volumen de CO_2	28.0 % en volumen de CO
3.0 % en volumen de H_2	0.6 % en volumen de CH_4
0.2 % en volumen de C_2H_4	56.2 % en volumen de N_2

Problemas:

3.1 Calcule el consumo teórico de aire (en m^3) necesario para la combustión completa de 200 m^3 del gas anterior si tanto el gas como el aire se miden a la misma temperatura. (El contenido de oxígeno en el aire es aproximadamente del 20 % en volumen).

3.2 Determine la composición de los productos de combustión si el gas se quema con un exceso de aire del 20 %.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** El volumen teórico de aire necesario es 173 m^3 .
- **3.2:** Con un exceso de aire del 20%, las composiciones de los productos son aproximadamente:

Producto: nombre, fórmula, SMILES	Base húmeda (% en volumen)	Base seca (% en volumen)
Dióxido de carbono, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	21.8	22.3
Agua, H_2O , o	2.4	Eliminada
Oxígeno, O_2 , $\text{O}=\text{O}$	1.8	1.9
Nitrógeno, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$	74.0	75.8

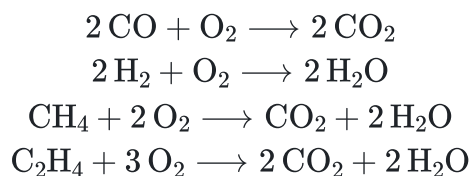
La composición en base húmeda supone que toda el agua permanece en forma de vapor; la composición en base seca excluye el agua.

Solución

3.1

A la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases ideales son proporcionales a las cantidades de sustancia en moles. Por tanto, las ecuaciones ajustadas también proporcionan las relaciones entre los volúmenes de los gases que reaccionan.

Los componentes combustibles son el monóxido de carbono (CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$), el hidrógeno (H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$), el metano (CH_4 , C) y el eteno (C_2H_4 , $\text{C}=\text{C}$). Sus reacciones de combustión completa son:



El dióxido de carbono ya presente no requiere oxígeno, y el nitrógeno se considera inerte.

Para 200 m^3 de gas de alto horno:

Gas combustible	Volumen inicial (m^3)	Oxígeno necesario por unidad de volumen de gas	Oxígeno necesario (m^3)
CO	$200(0.280) = 56.0$	1/2	28.0
H_2	$200(0.030) = 6.0$	1/2	3.0
CH_4	$200(0.006) = 1.2$	2	2.4
C_2H_4	$200(0.002) = 0.4$	3	1.2

Por tanto,

$$V_{\text{O}_2, \text{required}} = 28.0 + 3.0 + 2.4 + 1.2 = 34.6 \text{ m}^3.$$

Como el aire contiene un 20% de oxígeno en volumen,

$$V_{\text{air, theoretical}} = \frac{34.6}{0.20} = 173 \text{ m}^3.$$

3.2

Un exceso del 20% significa suministrar 1.20 veces el volumen teórico de aire necesario:

$$V_{\text{air,supplied}} = 1.20(173) = 207.6 \text{ m}^3.$$

Si se considera que el 80% restante del aire es nitrógeno, este aporte de aire suministra

$$V_{\text{O}_2,\text{supplied}} = 0.20(207.6) = 41.52 \text{ m}^3,$$

$$V_{\text{N}_2,\text{air}} = 0.80(207.6) = 166.08 \text{ m}^3.$$

Todos los volúmenes de los productos que figuran a continuación se expresan a la misma temperatura y presión de referencia, considerando el agua en forma de vapor.

El dióxido de carbono está constituido por el dióxido de carbono inicial más el formado a partir del monóxido de carbono, el metano y el eteno:

$$\begin{aligned} V_{\text{CO}_2} &= 200(0.120) + 56.0 + 1.2 + 2(0.4) \\ &= \boxed{82.0 \text{ m}^3}. \end{aligned}$$

El agua se forma a partir del hidrógeno, el metano y el eteno:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 6.0 + 2(1.2) + 2(0.4) = \boxed{9.2 \text{ m}^3}.$$

El oxígeno no consumido es

$$V_{\text{O}_2} = 41.52 - 34.6 = \boxed{6.92 \text{ m}^3}.$$

El nitrógeno procede tanto del gas combustible como del aire suministrado:

$$V_{\text{N}_2} = 200(0.562) + 166.08 = \boxed{278.48 \text{ m}^3}.$$

Así, el volumen total de los productos en base húmeda es

$$V_{\text{wet}} = 82.0 + 9.2 + 6.92 + 278.48 = 376.6 \text{ m}^3.$$

Cada porcentaje en volumen en base húmeda se calcula mediante

$$\text{Porcentaje en volumen de la especie } i = \frac{V_i}{376.6 \text{ m}^3} \times 100\%.$$

Por ejemplo,

$$\text{Porcentaje de CO}_2 \text{ en base húmeda} = \frac{82.0}{376.6} \times 100\% \approx 21.8\%.$$

Para la composición en base seca, se excluye el agua:

$$V_{\text{dry}} = 376.6 - 9.2 = 367.4 \text{ m}^3.$$

Al dividir los volúmenes de dióxido de carbono, oxígeno y nitrógeno entre 367.4 m³, se obtienen los porcentajes en base seca indicados anteriormente.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Identificación de un ácido orgánico a partir de una

valoración y de la densidad de vapor

Se requiere un volumen de 31.7 cm^3 de una disolución de NaOH 0.1 normal para neutralizar 0.19 g de un ácido orgánico cuyo vapor es treinta veces más denso que el hidrógeno gaseoso.

Problema:

4.1 Indique el nombre y la fórmula estructural del ácido.

(El ácido en cuestión es un ácido orgánico común.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1 Ácido acético (ácido etanoico)**, fórmula estructural $\text{CH}_3\text{--C}(=\text{O})\text{--OH}$; SMILES: CC(=O)O.

Solución

4.1

A la misma temperatura y presión, las densidades de los gases son proporcionales a sus masas molares. El hidrógeno gaseoso, H_2 , SMILES [H][H], tiene una masa molar de aproximadamente 2 g mol^{-1} . Por tanto, el ácido tiene una masa molar de

$$M_{\text{ácido}} = 30M_{\text{H}_2} \approx 30 \times 2 = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

La cantidad de base utilizada, expresada en equivalentes, es

$$n_{\text{eq}} = NV = (0.1 \text{ eq L}^{-1}) (31.7 \times 10^{-3} \text{ L}) = 3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}.$$

Así, la masa equivalente del ácido es

$$E = \frac{0.19 \text{ g}}{3.17 \times 10^{-3} \text{ eq}} \approx 59.9 \text{ g eq}^{-1}.$$

El número de protones neutralizables por molécula es, por consiguiente,

$$z = \frac{M_{\text{ácido}}}{E} \approx \frac{60}{59.9} \approx 1.$$

La pequeña discrepancia respecto de un número entero exacto refleja el redondeo de los datos proporcionados. Por tanto, el ácido es **monoprótico**.

El ácido orgánico común que satisface estas condiciones es el **ácido acético (ácido etanoico)**, SMILES CC(=O)O. Su fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, lo que da

$$M = (2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16) \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g mol}^{-1}.$$

Su fórmula estructural es $\text{CH}_3\text{--C}(=\text{O})\text{--OH}$: un grupo metilo unido a un grupo carboxilo. El protón del grupo carboxilo se neutraliza según



Aquí, el hidróxido de sodio es $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, el acetato de sodio es $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ y el agua es O . Esta reacción confirma la estequiometría ácido-base 1 : 1 requerida.

La solución se comprobó con la solución oficial.