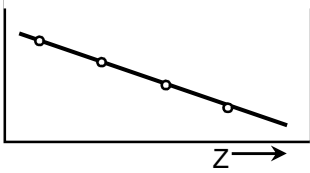
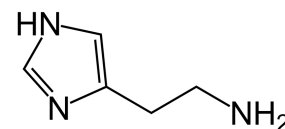


XXX OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2016

- Un átomo X tiene la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 5s^1$, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es **FALSA**?
 - El elemento pertenece al grupo de los metales alcalinos
 - El elemento pertenece al quinto periodo del sistema periódico**
 - El elemento ha absorbido energía para alcanzar esta configuración
 - El elemento se encuentra excitado
- Los iones X^{2-} e Y^+ son isoelectrónicos ya que los elementos X e Y son:
 - S y Na
 - O y Li
 - Se y Rb**
 - Te y K
- La siguiente gráfica muestra la variación de cierta propiedad en un periodo o en un grupo de la tabla periódica al aumentar el valor de Z. ¿Qué propiedad representa?
 
 - Electronegatividad de N, O, F y Ne
 - Radio atómico de Be, Mg, Ca y Sr
 - Energía de ionización de Be, Mg, Ca y Sr**
 - Afinidad electrónica de N, O, F y Ne
- Una sustancia sólida es un buen aislante eléctrico, con un punto de fusión alto y ligeramente soluble en agua, esta sustancia podrá ser:
 - BaSO₄**
 - C₆H₁₂O₆
 - PCl₅
 - SiO₂
- El compuesto A es 3000 veces más soluble en agua que el compuesto B. Los compuestos A y B son respectivamente:
 - Hexano y 2-metilpentano
 - 2-metilpentano y hexano
 - Fosfano y amoníaco
 - Amoníaco y fosfano**
- En la estructura de Lewis más estable para el CS₂
Números atómicos: C = 6; S = 16
 - No contiene pares de electrones no compartidos
 - Todos los enlaces son dobles**
 - El átomo central no está rodeado de ocho electrones
 - Uno de los átomos de azufre debe ser el central para que la estructura sea estable
- Las siguientes sustancias son líquidas a 25 °C. Indique la que tendrá mayor presión de vapor a 25 °C
 - Pentano**
 - 1-butanol
 - Butanal
 - Ácido propanoico
- En un recipiente que contiene una pequeña cantidad de cinc añadimos HCl 1,0 M en exceso hasta reacción total; el volumen de hidrógeno liberado medido en unas condiciones determinadas es de 4,0 L. Si a la misma cantidad de cinc le añadimos HCl 2,0 M en exceso hasta reacción total, el volumen de hidrógeno liberado, medido en las mismas condiciones, será:
 - 2,0 L
 - 4,0 L**
 - 8,0 L
 - No puede responderse sin conocer las condiciones experimentales

9. La picadura de la abeja común inocula una disolución acuosa que contiene 0,013 % en masa de histamina (sustancia que produce alteraciones fisiológicas). En promedio, el aguijón de una abeja puede inocular 35 mg de disolución. ¿Cuántas moléculas de histamina son inoculadas en promedio en cada picadura de abeja?



Masas atómicas (u): $H = 1,0$; $C = 12,0$; $N = 14,0$. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

- a. $2,47 \cdot 10^{16}$
 b. $2,43 \cdot 10^{18}$
 c. $2,51 \cdot 10^{18}$
 d. $2,47 \cdot 10^{21}$
10. Un matraz aforado de 0,500 L lleno hasta el enrase contiene una disolución de una sal desconocida pero con las indicaciones siguientes: "0,2 M, contiene 9,81 g de soluto". La cantidad de la sal necesaria para preparar 3,00 L de una disolución 0,05 M es:
 a. 6,54 g
 b. 14,7 g
 c. 25,4 g
 d. No se puede saber sin conocer la masa molar de la sal
11. La masa de cloruro de plata que se obtiene por reacción entre 2,9 g de nitrato de plata y 1,6 g de cloruro de magnesio es:
 Masas atómicas (u): $N = 14,0$; $O = 16,0$; $Mg = 24,3$; $Cl = 35,5$; $Ag = 107,9$
 a. 1,2
 b. 2,4
 c. 4,5
 d. 7,2
12. En una descomposición en la que sólo intervienen gases, a nivel molecular, se observa que 2 moléculas de un gas X se descomponen en 1 molécula de otro gas M y 3 moléculas del gas Z. Si las masas y volúmenes se miden en las mismas condiciones de presión y temperatura y se plantean las siguientes afirmaciones:
 I. La suma de los volúmenes de M y Z coincidirá con el volumen de X
 II. La suma de las masas de M y Z será mayor que la masa de X
 III. A partir de 12 L de X será posible obtener 6 L de M
 Serán ciertas:
 a. I
 b. II
 c. III
 d. I y II
13. En un proceso espontáneo, se debe cumplir:
 a. $\Delta G_{\text{reacción}} > 0$
 b. $\Delta H_{\text{reacción}} < 0$
 c. $\Delta S_{\text{reacción}} > 0$
 d. $\Delta S_{\text{universo}} > 0$
14. En la combustión de naftaleno $C_{10}H_8$ sólido para producir dióxido de carbono y agua en estado líquido, el calor desprendido a presión constante de 1 atm y temperatura de 25 °C, es de -5133 kJ. Si el proceso se realizase a volumen constante a la misma temperatura, la energía del proceso será:
 Datos: $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 a. -5128 kJ
 b. -5133 kJ
 c. -5138 kJ
 d. -5143 kJ
15. Un sistema consiste en un gas contenido en un globo delgado. Si el globo se desinfla al pasar la temperatura de los gases de 90 °C a 25 °C, entonces:
 a. El calor es transferido desde el sistema y el trabajo es realizado por el sistema
 b. El calor es transferido desde el sistema y el trabajo es realizado sobre el sistema
 c. El calor es transferido hacia el sistema y el trabajo se realiza sobre el sistema
 d. El calor es transferido hacia el sistema y el trabajo se realiza por el sistema

16. El carbono arde en atmósfera de dióxigeno liberando una gran cantidad de calor siendo la reacción espontánea a temperatura ambiente. Sin embargo, a 25 °C, un montón de carbón rodeado de aire (que contiene un 21 % de dióxigeno), permanece aparentemente inalterable, sin reacción alguna. Esto puede ser debido a que:

- La concentración de dióxigeno es pequeña para que comience a arder
- Se necesita la presencia de un catalizador (por ejemplo, el polvo de carbón) para que las colisiones de las moléculas de dióxigeno con el carbono tengan la orientación adecuada
- Se necesita un iniciador que haga que las colisiones sean eficaces
- Se necesita aportar una energía superior a la energía de activación para que comience la reacción**

17. Para el equilibrio $2 \text{As}_2\text{Se}_3(\text{s}) + 9 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6 \text{SeO}_2(\text{s})$, la expresión de la constante de equilibrio es:

- $K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3][\text{SeO}_2]}{[\text{As}_2\text{Se}_3][\text{O}_2]}$
- $K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3]^2 \cdot [\text{SeO}_2]^6}{[\text{As}_2\text{Se}_3]^2}$
- $K = \frac{[\text{As}_2\text{O}_3]^2 \cdot [\text{SeO}_2]^6}{[\text{As}_2\text{Se}_3]^2 \cdot [\text{O}_2]^9}$
- $K = \frac{1}{[\text{O}_2]^9}$**

18. El Cu^{2+} forma un complejo con iones Cl^- de modo que en disolución acuosa se establece el equilibrio siguiente: $\text{CuCl}_4^{2-}(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 4 \text{Cl}^-(\text{ac})$ con $\Delta H > 0$. Disponemos de 10 mL de disolución que ha alcanzado el equilibrio descrito. Señale como se desplazará el equilibrio si:

| | <i>Añadimos gotas de disolución de HCl concentrado</i> | <i>Añadimos 10 mL de agua</i> | <i>Aumentamos la temperatura</i> |
|----|--|-------------------------------|----------------------------------|
| a. | Izquierda | Derecha | Derecha |
| b. | No le afecta | Izquierda | Izquierda |
| c. | Derecha | Derecha | No le afecta |
| d. | Izquierda | No le afecta | Derecha |

19. En un recipiente cerrado de 1,00 L se introducen 2,00 g de $\text{HgO}(\text{s})$, se cierra el recipiente y se calienta a 420 °C, temperatura a la que se descompone en mercurio gas y dióxigeno. La constante de equilibrio a esa temperatura para $2 \text{HgO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{Hg}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ vale: $K_c = 1,1 \cdot 10^{-7}$. A la vista de estos datos se puede decir:

Dato: Masas atómicas (u): O = 16,0; Hg = 200,6

- No se establece el equilibrio
- Se establece un equilibrio donde $[\text{Hg}] = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- Se establece un equilibrio donde $[\text{Hg}] = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$**
- Al ser gases, la presión total valdrá: $P(\text{total}) = 2 \cdot P(\text{Hg}) + P(\text{O}_2)$

20. En un recipiente de 1,000 L de capacidad, una mezcla gaseosa de hidrógeno, yodo y yoduro de hidrógeno en equilibrio contiene 0,0031, 0,0031 y 0,0239 moles $\cdot \text{L}^{-1}$ respectivamente. Si introducimos en el mismo recipiente, 0,200 moles de yoduro de hidrógeno, las concentraciones en el equilibrio serán:

| | $[\text{HI}] (\text{M})$ | $[\text{H}_2] (\text{M})$ | $[\text{I}_2] (\text{M})$ |
|-----------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| a. | 0,2239 | 0,0031 | 0,0031 |
| b. | 0,1827 | 0,0236 | 0,0236 |
| c. | 0,2013 | 0,0731 | 0,1031 |
| d. | 0,5636 | 0,0731 | 0,0731 |

21. Cada una de las mezclas siguientes se coloca en un recipiente cerrado y se deja en reposo. Señale la que puede alcanzar el equilibrio $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

- CaCO_3 puro
 - CaO y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_{eq}
 - un poco de CaCO_3 y una presión de CO_2 mayor que el valor de K_{eq}
 - CaCO_3 y CaO
- I y II
 - II y III
 - III y IV
 - I, II y IV**



ASTURIAS - 2016

22. Para las siguientes sustancias, el orden en que aumenta su solubilidad en agua es:

- BaF₂ ; Ba(IO₃)₂ ; PbF₂ ; Pb(IO₃)₂
- BaF₂ ; PbF₂ ; Ba(IO₃)₂
- Pb(IO₃)₂; Ba(IO₃)₂ ; PbF₂ ; BaF₂
- Pb(IO₃)₂; PbF₂ ; Ba(IO₃)₂ ; BaF₂

| Compuesto | Ks |
|-----------------------------------|------------------------|
| BaF ₂ | 1,84·10 ⁻⁷ |
| Ba(IO ₃) ₂ | 4,01·10 ⁻⁹ |
| PbF ₂ | 3,30·10 ⁻⁸ |
| Pb(IO ₃) ₂ | 3,69·10 ⁻¹³ |

23. La solubilidad del Mn(OH)₂ en agua es de 3,6·10⁻⁵ mol·L⁻¹. El pH máximo para que **NO** precipite el hidróxido de manganeso(II) en una disolución que es 0,06 M en Mn²⁺ será:

- 8,2
- 8,5
- 8,8
- 9,1

24. El producto de solubilidad del fluoruro de calcio a 25°C vale 3,2×10⁻¹¹, la masa en gramos de fluoruro de calcio que se ha disuelto para generar 100 mL de una disolución acuosa saturada es:

Datos: Masas atómicas (u): F = 19,0; Ca = 40,1

- 0,00002
- 0,00020
- 0,00156
- 0,01560

25. La sangre regula el pH con el sistema H₂CO₃/HCO₃⁻. La relación de las concentraciones [HCO₃⁻]/[H₂CO₃] para que el pH sea 7,4 será: Dato: K_a (H₂CO₃/HCO₃⁻) = 4·10⁻⁷

- 0,1
- 4
- 7,4
- 10

26. A 100 mL de una disolución 0,5 M de nitrato de magnesio, le añadimos 50 mL de ácido nítrico 2 M, el pH de la disolución resultante y la concentración de nitrato en la disolución serán (suponga los volúmenes aditivos):

- | pH | [nitrato] |
|--------|-----------|
| a. 0,2 | 1,3 M |
| b. 0,9 | 2,7 M |
| c. 1,5 | 0,7 M |
| d. 2,1 | 2,7 M |

27. Señale cuál de las disoluciones acuosas de las siguientes sustancias químicas, en igual concentración molar, tendrá el mayor pH:

- CH₃-COOH
- CH₃-COONa
- HNO₃
- NaNO₃

28. El concepto de par Acido/Base conjugado tiene gran importancia para la comprensión de los fenómenos Acido-Base. ¿Cuáles serán las bases conjugadas de las siguientes sustancias cuando actúan como ácidos: H₂O, OH⁻, NH₃, HS⁻?

- OH⁻, O²⁻, NH₂⁻, S²⁻
- H₃O⁺, H₂O, NH₄⁺, H₂S
- OH⁻, O²⁻, NH₂⁻, H₂S
- H₃O⁺, H₂O, NH₄⁺, S²⁻

29. El número de isómeros del dibromobenceno es:

- Uno
- Dos
- Tres
- Cuatro

30. Para medir 9,0 mL, el instrumento más preciso y usado en el laboratorio es:

- Una pipeta de 5 mL
- Un vaso de precipitados
- Una balanza, si conocemos la densidad de la muestra líquida
- Una bureta de 25 mL



XXX OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2016

COMENTARIOS

1. *Si el estudiante resuelve algún apartado por un procedimiento diferente al planteado en esta solución pero conceptualmente correcto, se le valorará con la máxima calificación asignada.*
2. *Los errores sólo se penalizarán en el apartado en el que se cometan.*
3. *Si para continuar resolviendo el problema necesitase usar un dato incorrecto o no calculado, y el procedimiento de resolución fuese correcto, el apartado correspondiente se contabilizará con la máxima calificación asignada.*

PROBLEMA 1

El níquel reacciona fácilmente con monóxido de carbono para dar níquel tetracarbonilo $\text{Ni}(\text{CO})_4$, compuesto que es un gas a temperaturas moderadas (hierve a $43\text{ }^\circ\text{C}$). Este compuesto tiene una amplia utilización en la fabricación de acero al níquel, obtención de níquel puro y como intermedio de síntesis en la química organometálica. Tiene el inconveniente de que es muy tóxico tanto por inhalación como por contacto (se absorbe por la piel).

- a. Calcule la cantidad de níquel tetracarbonilo que se puede obtener por reacción de 0,205 g de CO y 0,125 g de níquel. **(6,0 puntos)**

– La reacción es $\text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ 1,0 puntos

Al disponer de cantidades de los dos reactivos alguno estará en exceso, por lo que debemos calcular:

– moles de Ni: $0,125\text{ g Ni} \cdot \frac{1\text{ mol Ni}}{58,7\text{ g Ni}} = 0,00213\text{ mol Ni}$ 1,0 puntos

– moles de CO: $0,205\text{ g CO} \cdot \frac{1\text{ mol CO}}{28,0\text{ g CO}} = 0,00732\text{ mol CO}$ 1,0 puntos

– relación molar CO/Ni: $\left(\frac{0,00732\text{ mol CO}}{0,00213\text{ mol Ni}}\right)_{\text{problema}} = 3,44\text{ mol CO/mol Ni}$ que, comparada con la relación estequiométrica $\text{CO/Ni} = 4$, indica que el reactivo que está en exceso es el níquel, (o que el reactivo limitante es el $\text{CO}(\text{g})$) 2,0 puntos

– Cantidad de $\text{Ni}(\text{CO})_4$: $0,00732\text{ mol CO} \cdot \frac{1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4}{4\text{ mol CO}} \cdot \frac{170,7\text{ g Ni}(\text{CO})_4}{1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4} = 0,312\text{ g Ni}(\text{CO})_4$ 1,0 puntos

- b. Una forma excelente de purificar el níquel es la descomposición del níquel tetracarbonilo al vacío y a una temperatura superior a la de ebullición (por encima de los $43\text{ }^\circ\text{C}$). Calcule el cambio de entalpía que tiene lugar en la reacción de descomposición del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en níquel metálico puro y monóxido de carbono a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ (suponga que las magnitudes termodinámicas no varían apreciablemente con la temperatura). **(3,0 puntos)**

– La reacción que se propone es: $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$ 1,0 puntos

– Para hallar la entalpía de la reacción, según la ley de Hess: $\Delta_r H^0 = \sum_{\text{prod.}} \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0 - \sum_{\text{reac.}} \nu_i \cdot \Delta_f H_i^0$ 1,0 puntos

Con lo que: $\Delta_r H^0 = 4\text{ mol CO} \cdot \frac{-110,5\text{ kJ}}{1\text{ mol CO}} - 1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4 \cdot \frac{-602,5\text{ kJ}}{1\text{ mol Ni}(\text{CO})_4} = 160,5\text{ kJ}$ 1,0 puntos

En un experimento realizado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en un recipiente cerrado de 1,000 L, en el que se hizo previamente el vacío, se introducen 0,010 mol de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, descomponiéndose parcialmente en níquel metálico y monóxido de carbono, de modo que se establece un equilibrio entre las especies citadas, hallándose que permanecen sin descomponer $1,46 \cdot 10^{-3}$ mol del compuesto.

- c. Calcule las concentraciones de las diferentes especies en el equilibrio y el valor de la constante del equilibrio establecido. **(5,0 puntos)**

– El equilibrio es $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g})$

– Cantidades de materia en fase gaseosa en la reacción en equilibrio: 1,0 puntos

| | $\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})$ (mol) | $\text{CO}(\text{g})$ (mol) |
|------------|--|-----------------------------|
| Inicial | 0,010 | — |
| Reacciona | –x | +4x |
| Equilibrio | $1,46 \cdot 10^{-3} = 0,010 - x$ | 4x |



Como al inicio se introdujeron $0,010$ mol de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ y al final había $1,46 \cdot 10^{-3} = 0,010 - x$, con lo que $x = 0,010 - 1,46 \cdot 10^{-3} = 8,54 \cdot 10^{-3}$ mol, y la cantidad de CO es, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, cuatro veces: $4 \cdot (8,54 \cdot 10^{-3}) = 3,42 \cdot 10^{-2}$ mol CO. 2,0 puntos

– Como $V = 1,00$ L, las concentraciones en el equilibrio serán:

$$[\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})]_{\text{eq}} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ M y } [\text{CO}(\text{g})]_{\text{eq}} = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

– Ahora: $K_c = \frac{[\text{CO}]^4}{[\text{Ni}(\text{CO})_4]} = \frac{(3,42 \cdot 10^{-2})^4}{1,46 \cdot 10^{-3}} = 9,37 \cdot 10^{-4} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

Alternativamente pueden calcular las presiones parciales ($p = c \cdot R \cdot T$) y K_p ($K_c = \frac{p_{[\text{CO}]^4}}{p_{[\text{Ni}(\text{CO})_4]}}$). Los valores

obtenidos son: $p_{\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})\text{eq}} = 0,0447 \text{ atm}$; $p_{\text{CO}(\text{g})\text{eq}} = 1,05 \text{ atm}$ y $K_p = 26$

d. Calcule la energía implicada en el proceso hasta que se establezca el equilibrio. (1,0 puntos)

– Usando el dato obtenido en el apartado (b) $8,54 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\frac{160,5 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CO})_4} = 1,37 \text{ kJ} \dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

Entre la constante de un equilibrio y la energía de Gibbs del proceso, existe una relación dada por la ecuación: $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$ (R = constante de los gases, T = temperatura absoluta, K = constante de equilibrio, \ln significa logaritmo neperiano)

e. A partir de esta ecuación calcule la energía de Gibbs del proceso descrito. (2,0 puntos)

– Sustituyendo en la ecuación:

$$\Delta_r G^0 = -8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (100 + 273,15) \text{ K} \cdot \ln(9,37 \cdot 10^{-4}) = 2,16 \cdot 10^4 \text{ J} = 21,6 \text{ kJ} \dots\dots\dots 2,0 \text{ puntos}$$

f. Calcule la variación de entropía del proceso y explique el signo de ΔS en términos del desorden del sistema. (3,0 puntos)

– Como $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$, operando: 1,0 puntos

$$\Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{T} = -\frac{21,6 \text{ kJ} - 160,5 \text{ kJ}}{(100 + 273,15) \text{ K}} = 372,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \dots\dots\dots 0,5 \text{ puntos}$$

– El signo es positivo ya que aumenta el desorden al pasar del primer al segundo miembro, de 1 mol de gas se pasa a cuatro moles de gas y un sólido. 1,5 puntos

Datos: Masa atómicas (u); C = 12,0; O = 16,0; Ni: 58,7

$\Delta_r H^0(298,15 \text{ K})[\text{CO}(\text{g})] = -110,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_r H^0(298,15 \text{ K})[\text{Ni}(\text{CO})_4(\text{g})] = -602,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

PROBLEMA 2

Disponemos de una mezcla sólida de cloruro de sodio y sulfito de sodio de la que queremos averiguar su composición.

Para ello realizamos las siguientes operaciones:

- Pesamos exactamente 0,500 g de la mezcla, la disolvemos en agua hasta un volumen total de 100 mL.
- A 10 mL de la disolución preparada añadimos gota a gota una disolución 0,1 M de nitrato de plata hasta precipitación total de una mezcla de cloruro de plata y sulfito de plata, consumiendo 8,2 mL de la disolución de nitrato de plata.

a. Escriba las ecuaciones químicas que representan la precipitación de las dos sales (**1,0 puntos**)

- *Precipitación 1:* $SO_3^{2-}(ac) + 2 Ag^+(ac) \rightarrow Ag_2SO_3(s)$ 0,5 puntos
- *Precipitación 2:* $Cl^-(ac) + Ag^+(ac) \rightarrow AgCl(s)$ 0,5 puntos

Se considera correcto si escriben las ecuaciones moleculares en vez de las iónicas

- Si no ponen el estado de agregación, valorar con **la mitad** de la puntuación

b. Escriba las ecuaciones químicas que representan la disolución parcial de las sales y la expresión de las constantes de producto de solubilidad en función de la solubilidad para ambas sales. (**3,0 puntos**)

- *Disolución parcial 1:* $Ag_2SO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2SO_3(ac) \rightarrow SO_3^{2-}(ac) + 2 Ag^+(ac)$ 0,5 puntos

$$K_s(Ag_2SO_3) = [SO_3^{2-}] \cdot [Ag^+]^2 = 4 \cdot (s)^3 \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

- *Disolución parcial 2:* $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(ac) \rightarrow Cl^-(ac) + Ag^+(ac)$ 0,5 puntos

$$K_s(AgCl) = [Cl^-] \cdot [Ag^+] = (s')^2 \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

Si no escriben las especies $AgCl(ac)$ y $Ag_2SO_3(ac)$ puede considerarse correcta la solución

c. Calcule la composición de la mezcla inicial (**7,0 puntos**)

- Considera que al tomar 10 mL, la masa total de la mezcla de sales será de 0,0500 g 1,0 puntos
- Llamando x = gramos de sulfito de sodio, tendremos para el sulfito de sodio:

$$x \text{ g } Na_2SO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Na_2SO_3}{126,1 \text{ g } Na_2SO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } SO_3^{2-}}{1 \text{ mol } Na_2SO_3} \cdot \frac{2 \text{ mol } Ag^+}{1 \text{ mol } SO_3^{2-}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL dis}}{0,1 \text{ mol } Ag^+} = 158,6 \cdot x \text{ mL dis} \dots\dots\dots 2,0 \text{ puntos}$$

- Para el cloruro de sodio, la masa será $(0,05 - x)$

$$(0,05 - x) \text{ g } NaCl \cdot \frac{1 \text{ mol } NaCl}{58,5 \text{ g } NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } Cl^-}{1 \text{ mol } NaCl} \cdot \frac{1 \text{ mol } Ag^+}{1 \text{ mol } Cl^-} \cdot \frac{10^3 \text{ mL dis}}{0,1 \text{ mol } Ag^+} = 170,9 \cdot (0,05 - x) \text{ mL dis} \dots\dots\dots 2,0 \text{ puntos}$$

- Con lo que: $158,6 \cdot x + 170,9 \cdot (0,05 - x) = 8,2$, despejando se halla: $x = 0,0281 \text{ g } Na_2SO_3$ 1,0 puntos

- Composición: $\frac{0,0281 \text{ g } Na_2SO_3}{0,05 \text{ g mezcla}} \cdot 100 = \mathbf{56,1\% \text{ de } Na_2SO_3}$ y $(100 - 56,1) = \mathbf{43,90\% \text{ NaCl}}$ 1,0 puntos

Se considerará correcta si da la composición en gramos de sustancia:

$$Na_2SO_3 : \frac{0,0281 \text{ g } Na_2SO_3}{0,0500 \text{ g mezcla}} \cdot 0,500 \text{ g mezcla} = \mathbf{0,281 \text{ g } Na_2SO_3} ; (0,5 - 0,281) \text{ g} = \mathbf{0,219 \text{ g } NaCl}$$

d. Indique de modo razonado cuál de los dos iones precipita antes y calcule el volumen de disolución necesario para que comience a aparecer precipitado (de necesitar la composición de la mezcla, use el dato obtenido en el apartado anterior, si no ha podido hallarlo use una composición del 50 % de cada sal). (**7,0 puntos**)

- Debe Indicar que precipitará primero el que alcance antes el producto de solubilidad.

Precipitación del sulfito de plata:

Proceso y constante K_S : $Ag_2SO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2SO_3(ac) \rightarrow SO_3^{2-}(ac) + 2 Ag^+(ac)$; $K_S(Ag_2SO_3) = [SO_3^{2-}] \cdot [Ag^+]^2$

– Cálculo de la concentración de SO_3^{2-} :

$$\frac{0,0281 \text{ g Na}_2\text{SO}_3}{10 \text{ mL dis}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL dis}}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3}{126,1 \text{ g Na}_2\text{SO}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol SO}_3^{2-}}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_3} = 0,0223 \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

– Cálculo de la concentración de plata(1+) (despejando de la ecuación de K_S de la reacción de precipitación

1 en el apartado (a)): $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_S(Ag_2SO_3)}{[SO_3^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^{-14}}{0,0223}} = 8,2 \cdot 10^{-7} \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

Precipitación del cloruro de plata:

Proceso y constante K_S : $AgCl(s) \rightleftharpoons AgCl(ac) \rightarrow Cl^-(ac) + Ag^+(ac)$; $K_S(AgCl) = [Cl^-] \cdot [Ag^+] \quad [Ag^+] = \frac{K_S(AgCl)}{[Cl^-]}$

– Cálculo de la concentración de Cl^- :

$$\frac{(0,05 - 0,0281) \text{ g NaCl}}{10 \text{ mL dis}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL dis}}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol NaCl}}{58,5 \text{ g NaCl}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol NaCl}} = 0,0374 \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

– Cálculo de la concentración de plata(1+) (despejando de la ecuación de K_S de la reacción de

precipitación 2 en el apartado (a)): $[Ag^+] = \frac{K_S(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{0,0374} = 4,73 \cdot 10^{-9} \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

– **Luego precipitará antes el cloruro de plata que el sulfito al necesitar menos cantidad de plata(+1) para precipitar.** 1,0 puntos

Volumen para que comience a precipitar

– Para que comience a aparecer el precipitado de cloruro de plata, la concentración de plata(1+) en la disolución debe ser de $4,73 \cdot 10^{-9} \text{ M}$,

Luego si hemos añadido un volumen de $V \text{ L}$ de disolución, tendremos que:

– Moles que se añaden: $V \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$; volumen de la disolución resultante: $V + 10 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}$ 1,0 puntos

– $4,73 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{V \cdot 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{V + 10 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}}$, operando resulta $V = 4,73 \cdot 10^{-10} \text{ L} = 4,73 \cdot 10^{-7} \text{ mL}$, es decir, con la

primera gota que se eche ya comienza la precipitación..... 1,0 puntos

e. Calcule la concentración residual del catión que precipita en primer lugar cuando comience la precipitación del segundo (**2,0 puntos**)

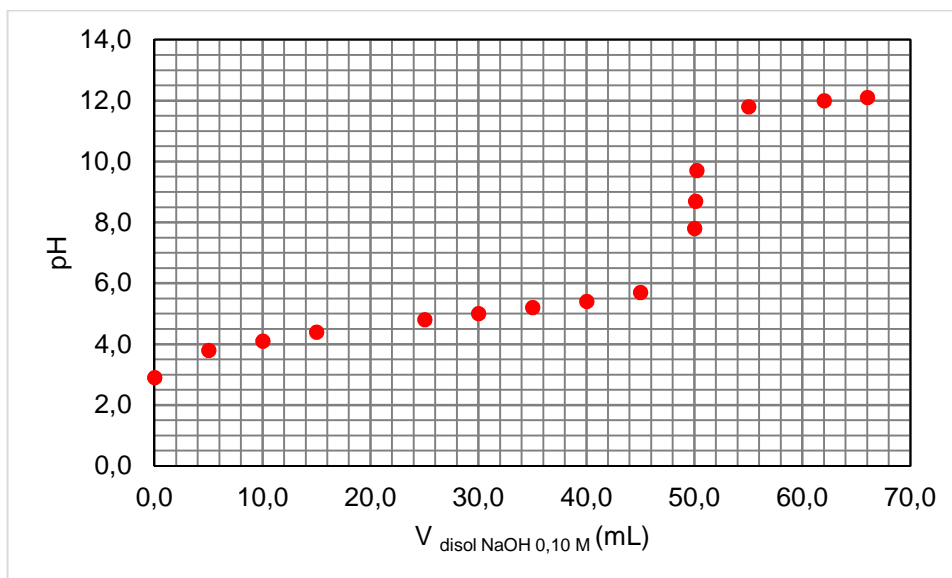
– Cuando comience la precipitación del segundo, según lo calculado en el apartado anterior, la concentración de plata(1+) será de $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ 1,0 puntos

– Concentración de cloruro en la disolución: $[Cl^-] = \frac{K_S(AgCl)}{[Ag^+]} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{8,2 \cdot 10^{-7}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M} \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

Puede expresarlo también así $\frac{2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}}{0,0374 \text{ M}} \cdot 100 = 0,58 \%$

PROBLEMA 3

Se procede a la valoración de una disolución acuosa de un ácido monoprótico HA. Para ello se vierten 50,0 mL de la disolución del ácido en un matraz erlenmeyer y se procede a la valoración con una disolución de hidróxido de sodio 0,10 M. Los valores obtenidos se representan en la siguiente gráfica.



a. Justifique si el ácido HA es un ácido débil o fuerte. **(2,0 puntos)**

- La valoración de un ácido fuerte con una base fuerte da lugar a un pH = 7 en el punto de equivalencia. En este caso: pH ≈ 9 lo que indica que la base conjugada del ácido se hidroliza.2,0 puntos
- Alternativamente puede aceptarse justificarlo por el primer tramo de la gráfica (pH inicial de 3 y un tramo ascendente muy suave) con una concentración inicial 0,1 M (calculada en el apartado siguiente) lo que indica que no está totalmente disociado como correspondería a un ácido fuerte.

b. Calcule :

b.1. la concentración inicial del ácido en la disolución acuosa **(2,0 puntos)**

Puesto que se ha valorado con 50 mL de disolución de NaOH, hallamos el número de moles

- 50 mL dis(NaOH) · $\frac{1 \text{ L dis(NaOH) } 0,1 \text{ moles NaOH}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol HA}}{1 \text{ L dis(NaOH) } 1 \text{ moles NaOH}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HA}$, 1,0 puntos
- la concentración será $\frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HA}}{50 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$; [HA]_i = 0,1 M 1,0 puntos

Se puede considerar correcto si argumentan que al ser monoprótico, la reacción transcurre mol a mol por lo que al consumir un volumen igual, las concentraciones deben ser iguales

b.2. La constante de disolución del ácido **(3,0 puntos)**

ALTERNATIVA 1

- En el punto de equivalencia tiene lugar una hidrólisis según: $A^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$, con una constante $K_h = \frac{K_w}{K_a}$0,5 puntos
- Como pH = 9, $[H_3O^+] = 10^{-9} \text{ M}$. Entonces $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ M}$ 0,5 puntos



ASTURIAS - 2016

- La concentración inicial del anión será: $[A^-] = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 10^3 \text{ mL}}{(50 + 50) \text{ mL} \cdot 1 \text{ L}} = 0,050 \text{ M}$.
- Las concentraciones en el equilibrio se recogen en la tabla adjunta por lo que $x = 10^{-5} \text{ M}$, con lo que las concentraciones son las recogidas en la última línea. 1,0 puntos

| | $A^-(ac)$ | $HA(ac)$ | $OH^-(ac)$ |
|------------|--------------------------|---------------------|---------------------|
| Iniciales | 0,05 M | 0 | 0 |
| Reaccionan | 10^{-5} M | — | — |
| Equilibrio | $\approx 0,05 \text{ M}$ | 10^{-5} M | 10^{-5} M |

- La constante K_h valdrá entonces: $K_h = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]} = \frac{(10^{-5})^2}{0,050} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_a}$ con lo que operando se obtiene que $K_a = 5,0 \cdot 10^{-6}$ 1,0 puntos

ALTERNATIVA 2 (si se opta por esta solución, para la solución correcta se le añaden los 2,0 puntos del apartado siguiente, siendo en TOTAL 5,0 puntos)

- Puesto que el pH inicial es $pH = 3$, entonces $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ M}$ y como la concentración inicial (hallada en el apartado anterior) es $[HA]_{ini} = 0,1 \text{ M}$, entonces en el equilibrio: $HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(ac) + H_3O^+(ac)$ de la disolución inicial:

| | $HA(ac)$ | $A^-(ac)$ | $H_3O^+(ac)$ |
|------------|-----------|-----------|--------------|
| Iniciales | 0,1 M | 0 | 0 |
| Reaccionan | -x | +x | +x |
| Equilibrio | $0,1 - x$ | x | x |

- Con lo que: $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ M}$ y $[AH] \approx 0,1 \text{ M}$
- Por lo tanto: $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HAc]} = \frac{(10^{-3})^2}{0,1} = 10^{-5}$.
- Si se opta por la solución no aproximada se obtendrá que: $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-3} \text{ M}$ y $[AH] = 0,099 \text{ M}$ y $K_a = 1,01 \cdot 10^{-5}$

NOTA: Las discrepancias en los resultados de la constante K_a obtenida por las dos alternativas citadas se debe a la falta de precisión del pH inicial y del punto de equivalencia tomado. Si se tomase la constante como 10^{-5} , el pH en el punto de equivalencia sería de 8,8. Además, dado el valor tan pequeño de la constante, es correcto tomar cualquiera de las dos soluciones

b.3. las concentraciones de las especies químicas presentes en la disolución inicial del ácido (2,0 puntos)

- A partir de este valor puede hallarse el grado de disociación del ácido, la ecuación implica es: $HA(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(ac) + H_3O^+(ac)$, y las concentraciones son las recogidas en la tabla adjunta (1,0 puntos)

| | $HA(ac)$ | $A^-(ac)$ | $H_3O^+(ac)$ |
|------------|-----------|-----------|--------------|
| Iniciales | 0,1 M | 0 | 0 |
| Reaccionan | -x | +x | +x |
| Equilibrio | $0,1 - x$ | x | x |

- Como $K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HAc]}$; $5,0 \cdot 10^{-6} = \frac{x^2}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1}$, (teniendo en cuenta el valor de la constante de equilibrio la extensión de la reacción será pequeña, por lo que se puede realizar la aproximación $0,1 - x \approx 0,1$ y operando resulta $x = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 1,0 puntos



ASTURIAS - 2016

– Las concentraciones son: $[A^-] = [H_3O^+] = 7,1 \cdot 10^{-4} M$ y $[AH] \approx 0,1 M$.

Si los cálculos se hace con $K = 10^{-5}$, los resultados obtenidos son: $[A^-] = [H_3O^+] = 10^{-3} M$ y $[AH] \approx 0,1 M$.

b.4. el grado de disociación del ácido (1,0 puntos)

– El grado de disociación será: $\frac{7,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} \cdot 100 = 0,71 \% \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

– Si han optado por la alternativa 2: $\frac{10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} \cdot 100 = 1 \% \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

c. Calcule el pH después de haber añadido 80 mL de disolución de hidróxido. (3,0 puntos)

ALTERNATIVA 1

– Al haber neutralizado todo el ácido, todo estará como anión A^- . Si consideramos la posible hidrólisis del anión, ocurrirá en una mínima extensión, ya que el equilibrio: $A^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$, estará prácticamente desplazado hacia la izquierda al haber un exceso de ion $OH^- \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

– En resumen, tenemos un exceso de 30 mL de disolución de NaOH y un volumen de $(50 + 80) = 130 \text{ mL}$, luego:

$$[OH^-] = \frac{30 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}} \cdot 0,1 \text{ mol NaOH}}{(50 + 80) \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{10^3 \text{ mL}}} = 0,023 M \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

– $pOH = -\log(0,023) = 1,6$; $pH = 14 - pOH = 12,4 \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

ALTERNATIVA 2

Alternativamente podrían plantearlo explícitamente realizando el siguiente balance:

| | HA(ac) | + | NaOH(ac) | \rightleftharpoons | NaAc(ac) | + | H ₂ O(l) |
|------------|----------------------------------|---|----------------------------------|----------------------|---------------------------------|---|---------------------------------|
| Inicial | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | — | | — | | — |
| Añadido | — | | $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | | | |
| Reaccionan | $-5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | $-5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ |
| Final | 0 | | $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ | | $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ |

Si consideramos la posible hidrólisis del anión, ocurrirá en una mínima extensión, ya que el equilibrio:

$A^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$, estará prácticamente desplazado hacia la izquierda al haber un exceso de ion $OH^- \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

Al haber un exceso de $3 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH, en un volumen de 0,13 L, la concentración será:

$$[NaOH] = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}}{0,13 \text{ L dis}} = 0,023 M \text{ y } [OH^-] = 0,023 M \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$$

con lo que $pOH = -\log(0,023) = 1,6$; $pH = 14 - pOH = 12,4 \dots\dots\dots 1,0 \text{ puntos}$

d. ¿En qué medida afecta al grado de disociación del ácido añadir agua hasta aumentar el volumen al doble? (2,0 puntos)

– Como las concentraciones disminuyen a la mitad, el cociente de reacción disminuye ya que en el numerador hay dos concentraciones, por lo tanto el equilibrio se desplazará hacia el segundo miembro aumentando el grado de disociación. $\dots\dots\dots 2,0 \text{ puntos}$

e. Si se trata de un ácido carboxílico que contiene un 40,0 % de C y un 53,3 % de O, y su masa molar es 60 g/mol, determine la fórmula molecular del ácido. (5,0 puntos)



ASTURIAS - 2016

- El porcentaje de hidrógeno será $100 - 40 - 53,3 = 6,7 \%$
- Para hallar la fórmula empírica hallaremos las proporciones en que están los diferentes átomos intervinientes, lo pasaremos a moles de átomos y los relacionaremos entre sí3,0 puntos

| | g/100 g comp | Mol/100 g comp | Mol/molC |
|---|--------------|--|------------------------------|
| C | 40,0 | $40,0 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12,0 \text{ g}} = 3,33$ | $\frac{3,33}{3,33} = 1$ |
| O | 53,3 | $53,3 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{16,0 \text{ g}} = 3,33$ | $\frac{3,33}{3,33} = 1$ |
| H | 6,7 | $6,7 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1,0 \text{ g}} = 6,7$ | $\frac{6,7}{3,33} \approx 2$ |

- El resultado indica COH_2 , la masa de esta fórmula empírica es $(12 + 16 + 2 \cdot 1) = 30$, 1,0 puntos
- Como la masa molar contiene dos unidades de la empírica la fórmula molecular será: $(\text{COH}_2)_2$ o $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_4$, probablemente sea el ácido acético $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (no es necesario que lo expliciten) 1,0 puntos

Datos: $K_w = 10^{-14}$; masas atómicas (u): $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$