



XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Instrucciones para el Examen de Cuestiones

- ✓ La duración de la prueba será de 3 horas.
- ✓ Conteste a las preguntas en la hoja de respuestas suministrada.
- ✓ Sólo hay una respuesta correcta para cada cuestión.
- ✓ Cada respuesta correcta se valorará con 1 punto, en blanco 0, y cada incorrecta con - 0.25.
- ✓ No se permite la utilización de libros de texto o Tabla Periódica.
- ✓ El examen de cuestiones pondera el 40% de la calificación final.

1.- La luz verde tiene una longitud de onda de 550 nm. La energía de un fotón de luz verde es:

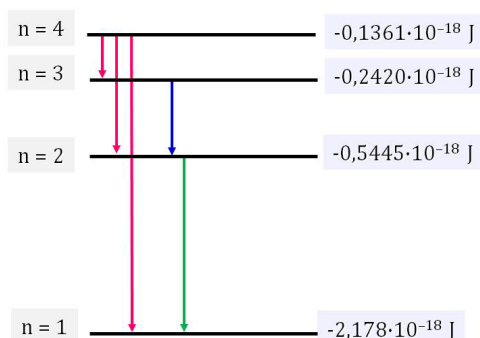
- a) $3,61 \cdot 10^{-38}$ J
- b) $2,17 \cdot 10^5$ J
- c) $3,61 \cdot 10^{-19}$ J
- d) $1,09 \cdot 10^{-27}$ J
- e) $5,45 \cdot 10^{12}$ J

Datos: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s; $c = 3,0 \cdot 10^8$ m·s⁻¹

2.- La investigación del espectro de absorción de un determinado elemento, muestra que un fotón con una longitud de onda de 500 nm proporciona la energía para hacer saltar un electrón desde el segundo nivel cuántico hasta el tercero. De esta información se puede deducir:

- a) La energía del nivel $n = 2$.
- b) La energía del nivel $n = 3$.
- c) La suma de las energías de los niveles $n = 2$ y $n = 3$.
- d) La diferencia de las energías entre los niveles $n = 2$ y $n = 3$.
- e) Todas las anteriores.

3.- Considera el siguiente diagrama de niveles de energía para el átomo de hidrógeno:



La transición en la que se emite radiación de mayor longitud de onda es:

- a) $n = 4 \rightarrow n = 3$
- b) $n = 4 \rightarrow n = 2$
- c) $n = 4 \rightarrow n = 1$
- d) $n = 3 \rightarrow n = 2$
- e) $n = 2 \rightarrow n = 1$

- 4.- ¿Cuántos orbitales f tienen el valor $n = 3$?
- 0
 - 3
 - 5
 - 7
 - 1
- 5.- Las configuraciones electrónicas del Cu ($Z = 29$) y del ion Cu^{2+} en su estado fundamental son, respectivamente:
- $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$ y $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$
 - $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$ y $[\text{Ar}] 3d^9$
 - $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ y $[\text{Ar}] 3d^9$
 - $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ y $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$
 - $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ y $[\text{Ar}] 4s^1 3d^8$
- 6.- El orden creciente correcto de energías de ionización para los átomos Li, Na, C, O, F es:
- $\text{Li} < \text{Na} < \text{C} < \text{O} < \text{F}$
 - $\text{Na} < \text{Li} < \text{C} < \text{O} < \text{F}$
 - $\text{F} < \text{O} < \text{C} < \text{Li} < \text{Na}$
 - $\text{Na} < \text{Li} < \text{F} < \text{O} < \text{C}$
 - $\text{Na} < \text{Li} < \text{C} < \text{F} < \text{O}$
- 7.- ¿Cuál de los siguientes átomos tiene la segunda energía de ionización más alta?
- Mg
 - Cl
 - S
 - Ca
 - Na
- 8.- De las moléculas, CO_2 , CH_4 , NH_3 , BeCl_2 ¿Cuál es polar?
- CO_2
 - CH_4
 - NH_3
 - BeCl_2
 - Ninguna
- 9.- La forma geométrica de la molécula de formaldehído, H_2CO , es:
- Lineal
 - Triangular plana.
 - Angular.
 - Piramidal triangular
 - Tetraédrica

- 10.- ¿Cuál de los siguientes compuestos iónicos tiene menor energía reticular?
- LiF
 - CsI
 - NaCl
 - BaO
 - MgO
- 11.- ¿Cuál de las siguientes moléculas presenta mayor ángulo de enlace?
- O₃
 - OF₂
 - HCN
 - H₂O
 - Todas tienen el mismo ángulo de enlace.
- 12.- ¿En cuál de las siguientes series de sustancias, éstas se encuentran ordenadas por temperaturas de fusión decrecientes?
- Cl₂, Na, NaCl, SiO₂
 - Na, NaCl, Cl₂, SiO₂
 - SiO₂, NaCl, Na, Cl₂
 - NaCl, SiO₂, Na, Cl₂
 - SiO₂, Na, NaCl, Cl₂
- 13.- Un determinado sólido es muy duro, tiene una elevada temperatura de fusión y no conduce la corriente eléctrica mientras permanece en ese estado. Se trata de:
- I₂
 - NaCl
 - CO₂
 - H₂O
 - Cu
- 14.- ¿Cuál de las siguientes sustancias puede considerarse como ejemplo de una red covalente?
- S₈ (s)
 - SiO₂ (s)
 - MgO (s)
 - NaCl(s)
 - C₂₅H₅₂(s)
- 15.- ¿Hasta qué volumen hay que diluir 1 litro de ácido sulfúrico de riqueza 92% en masa y densidad 1,824 g·cm⁻³ para que su concentración sea 1 mol·L⁻¹?
- 17,1 L
 - 16,1 L
 - 1,07 L
 - 10,2 L
 - 8,05 L
- Datos. Masas molares (g·mol⁻¹): H = 1; S = 32; O = 16

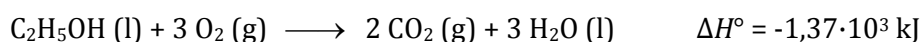
- 16.- Una disolución que contiene 296,6 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ por litro de disolución tiene una densidad de $1,114 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. La molaridad de la disolución es:
- 2,000 M
 - 2,446 M
 - 6,001 M
 - 1,805 M
 - 1,000 M
- Datos. Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): N = 14; O = 16; Mg = 24,3
- 17.- Se dispone de tres matraces de 1 L que contienen gases en las mismas condiciones de presión y temperatura. El matraz A contiene NH_3 , el matraz B contiene NO_2 , y el matraz C contiene N_2 . ¿Cuál de los tres matraces contiene mayor número de moléculas?
- Matraz A
 - Matraz B
 - Matraz C
 - Todos contienen las mismas.
 - Ninguno de los anteriores.
- 18.- Se introducen en un recipiente rígido de 10 L de capacidad 40 g de oxígeno y 34 g de hidrógeno. Si se hace saltar una chispa ambos gases reaccionan para formar agua. Si se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura de 25°C y se considera despreciable el volumen ocupado por el líquido, suponiendo comportamiento ideal, la presión en el interior del recipiente es:
- 3,05 atm
 - 41,54 atm
 - 44,59 atm
 - 0 atm
 - 35,43 atm
- Datos. Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H = 1; O = 16; constante R = $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- 19.- El hierro es biológicamente importante en el transporte de oxígeno por parte de los glóbulos rojos desde los pulmones a los diferentes órganos del cuerpo. En la sangre de un adulto, hay alrededor de $2,60\cdot 10^{13}$ glóbulos rojos con un total de 2,90 g de hierro. Por término medio, ¿cuántos átomos de hierro hay en cada glóbulo rojo? (masa molar del Fe = $55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- $8,33\cdot 10^{-10}$
 - $1,20\cdot 10^9$
 - $3,12\cdot 10^{22}$
 - $2,60\cdot 10^{13}$
 - $5,19\cdot 10^{-2}$
- 20.- ¿Cuál de los siguientes procesos físicos o químicos puede considerarse como un proceso endotérmico?
- Evaporación de agua
 - Combustión de gasolina
 - Disolución de ácido sulfúrico en agua
 - Congelación de etanol
 - Todos los procesos anteriores son endotérmicos.

21.- Una sustancia está formada por el elemento X e hidrógeno. Un análisis determina que el compuesto contiene un 80% en masa de X, y que cada molécula del mismo contiene el triple de átomos de hidrógeno que de X. ¿Cuál es el elemento X?

- a) He
- b) C
- c) F
- d) S
- e) Ninguno de los anteriores.

Datos. Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H = 1; He = 4; C = 12; F = 19; S = 32

22.- Para la combustión del alcohol etílico que se representa en la siguiente ecuación:



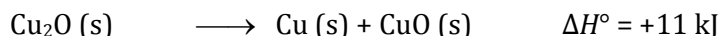
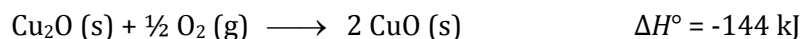
De las siguientes afirmaciones:

- I.- La reacción es exotérmica.
- II.- La variación de entalpía podría ser diferente si se formara agua gas.
- III.- No es una reacción de oxidación-reducción.
- IV.- Los productos de la reacción ocupan más volumen que los reactivos.

¿cuáles son correctas?

- a) I, II
- b) I, II, III
- c) I, III, IV
- d) III, IV
- e) I

23.- A partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas:



Calcule la entalpía de formación estándar del CuO(s).

- a) $-166 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b) $-299 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c) $+299 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d) $+155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e) $-155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

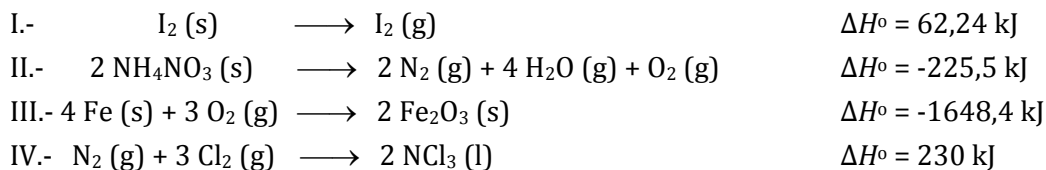
24.- Sabiendo que ΔH_f° del $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) = -241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y ΔH_f° del $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) = -285,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la entalpía de condensación del agua es:

- a) $-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b) $-527,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c) $+44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d) $+527,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- e) $+44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

25.- ¿Cuáles de las siguientes condiciones darán lugar a una reacción espontánea a cualquier temperatura?

- a) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$
- b) $\Delta H > 0$, $\Delta S = 0$
- c) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$
- d) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$
- e) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$

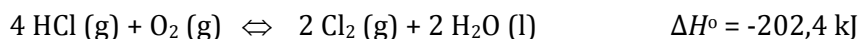
26.- De las siguientes reacciones,



una es espontánea sólo a bajas temperaturas. ¿Cuál de ellas es?

- a) La I
- b) La II
- c) La III
- d) La IV
- e) Ninguna de ellas

27.- En 1874, Henry Deacon desarrolló un proceso que permitía aprovechar las emisiones de cloruro de hidrógeno del proceso de obtención de sosa ideado por Leblanc y obtener cloro, que podía ser utilizado como agente blanqueante en las industrias textil y papelera. Este proceso tiene lugar de acuerdo con el siguiente equilibrio:



¿Cuáles de las siguientes operaciones pueden mejorar la producción de Cl_2 ?

- a) Aumentar la presión y disminuir la temperatura del sistema.
- b) Aumentar la presión y aumentar la temperatura del sistema
- c) Disminuir la presión y aumentar la temperatura del sistema
- d) Disminuir la presión y disminuir la temperatura del sistema.
- e) Añadir al sistema en equilibrio cloruro de cobre (II) como catalizador.

28.- A determinada temperatura, el $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$ se descompone según el siguiente equilibrio:

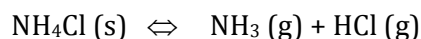


Se introduce $\text{NH}_4\text{Cl} (s)$ en un recipiente de paredes rígidas, inicialmente vacío, y se cierra. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión total en el interior del recipiente será:

- a) $1,04 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$
- b) $0,102 \text{ atm}$
- c) $0,204 \text{ atm}$
- d) $1,02 \text{ atm}$
- e) Imposible calcularla sin conocer el volumen del recipiente y la temperatura de equilibrio

- 29.- Para una determinada reacción en equilibrio se sabe que K_p a 300 K vale 1,0 y que K_p a 600K vale 2,0; por tanto, se puede afirmar que:
- K_p a 450 K vale 1,5.
 - El aumento de la presión del sistema favorece la formación de productos.
 - La reacción es exotérmica.
 - K_p aumenta al aumentar la presión.
 - La reacción es endotérmica

- 30.- En un matraz en el que se ha hecho el vacío, se introduce una cierta cantidad de NH_4Cl (s) y se calienta a determinada temperatura a la que tiene lugar la reacción:



Cuál de las siguientes expresiones de la constante de equilibrio K_p es incorrecta:

- $K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}$
 - $K_p = (P_{\text{NH}_3})^2$
 - $K_p = (P_{\text{total}}/2)^2$
 - $K_p = (2 P_{\text{total}})^2$
 - $K_p = (P_{\text{HCl}})^2$
- 31.- La constante de velocidad para la reacción de primer orden correspondiente a la deshidratación del alcohol *t*-butílico a 500°C es $1,20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Si la constante de velocidad para este proceso a 600°C es $6,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, la energía de activación de la reacción es:
- 227 kJ·mol⁻¹
 - +227 kJ·mol⁻¹
 - +318 kJ·mol⁻¹
 - +100 kJ·mol⁻¹
 - +75,7 kJ·mol⁻¹
- Dato. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 32.- Calcula la constante de velocidad de la reacción $A + B \longrightarrow C$ a partir de los siguientes datos experimentales:

Experimento	[A] (mol·L ⁻¹)	[B] (mol·L ⁻¹)	V_{inicial} (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	0,20	0,20	0,144
2	0,40	0,20	0,288
3	0,20	0,40	0,576

- 1,18 L²·mol⁻²·s⁻¹
- 0,06 L²·mol⁻²·s⁻¹
- 3,60 L²·mol⁻²·s⁻¹
- 18,0 L²·mol⁻²·s⁻¹
- 0,06 L·mol⁻¹·s⁻¹

- 33.- Un matraz A contiene 100 mL de una disolución de ácido clorhídrico, HCl, 0,1 M y otro matraz B contiene 100 mL de una disolución de ácido acético, CH₃COOH, 0,1 M. Ambas disoluciones se valoran con hidróxido de sodio, NaOH, 0,1 M. ¿Cuál de las siguientes propuestas es verdadera?
- Tienen el mismo pH inicial.
 - Necesitan el mismo volumen de la disolución de sosa para su valoración.
 - Tienen el mismo pH en el punto de equivalencia.
 - En el punto de equivalencia se cumple que $[H^+] = [OH^-]$.
 - Todas son falsas
- 34.- El pH de una disolución de sosa cáustica, NaOH, es 13. ¿Qué volumen de agua hay que añadir a 1 L de dicha disolución para que su pH sea de 12? (Suponga los volúmenes aditivos).
- 9 L
 - 1 L
 - 10 L
 - 12 L
 - 0,1 L
- 35.- Una de las proposiciones que se hacen sobre el punto de equivalencia de una volumetría de un ácido débil, HA, con NaOH es incorrecta:
- El número de moles de OH⁻ añadido es igual al número de moles de ácido HA inicialmente presente en la disolución.
 - Un indicador adecuadamente elegido para la titulación realizada cambia de color.
 - El pH depende de cuál sea la sustancia que se haya formado en la reacción.
 - En una neutralización el pH siempre es 7.
 - El pH depende de la fortaleza del ácido HA titulado.
- 36.- Cuál de las siguientes sales: KCl, NH₄NO₃, RbF, NaCH₃COO y KHCO₃ al ser disuelta en agua forma una disolución cuyo pH sea 7.
- KCl
 - NH₄NO₃
 - RbF
 - NaCH₃COO
 - LiHCO₃
- 37.- Para preparar una disolución reguladora con pH = 4,87 se ha utilizado un ácido débil (y la sal del mismo ácido) cuya constante de acidez, K_a , vale $3,31 \cdot 10^{-5}$. ¿Cuál debe ser la relación [sal] / [ácido]?
- 2,45
 - 1,00
 - 0,41
 - 4,87
 - 3,12

38.- ¿Cuál de las siguientes reacciones no implica un proceso redox?

- a) $\text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- b) $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$
- c) $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
- d) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{MnCl}_2$
- e) Todas son reacciones redox.

39.- Calcula el valor de ΔG° para la siguiente reacción a 298 K y 1 atm:



- a) +525 kJ
- b) +787 kJ
- c) +583 kJ
- d) -525 kJ
- e) +707 kJ

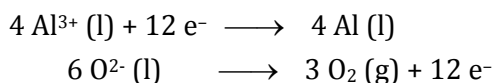
Datos. Potenciales de reducción (E°): $\text{AgI/Ag} = -0,15 \text{ V}$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca} = -2,87 \text{ V}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

40.- Calcula la masa de oro que se deposita en una cuba electrolítica cuando circula una corriente de 0,40 A durante 22 minutos a través de una disolución acuosa de Au^{3+} .

- a) 0,0018 g
- b) 1,08 g
- c) 0,359 g
- d) 1,1 g
- e) 3,2 g

Datos. Masa molar del oro = $197 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

41.- El aluminio se obtiene por el proceso Hall-Heroult a partir de la bauxita. Este mineral se purifica y el Al_2O_3 puro se funde y se somete a electrólisis. Las semirreacciones en cada electrodo son:



Si a través de la cuba circula una corriente de 5 A durante 1 h, la masa de Al (expresada en gramos) que se deposita y el electrodo correspondiente son, respectivamente:

- a) 1,68 g – cátodo
- b) 1,68 g – ánodo
- c) 5,05 g – cátodo
- d) 5,05 g – ánodo
- e) Ninguna de las anteriores es correcta ya que se necesita conocer la riqueza de la bauxita.

Datos. Masa atómica del: $\text{Al} = 26,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 42.- La oxidación de un compuesto de fórmula molecular $C_4H_{10}O$ lo convierte en otro compuesto cuya fórmula molecular es C_4H_8O . El compuesto original, $C_4H_{10}O$, podría ser un:
- I. Alcohol primario
 - II. Alcohol secundario
 - III. Alcohol terciario
- a) I, II y III son correctas
 - b) I y II son correctas
 - c) II y III son correctas
 - d) Solo I es correcta
 - e) Solo III es correcta.
- 43.- Por una cuba electrolítica que contiene una disolución de sulfato de cobre (II) circula una corriente continua durante un cierto tiempo. La sustancia que se deposita en el cátodo y el gas que se desprende en el ánodo son, respectivamente:
- a) S y O_2
 - b) Cu y H_2
 - c) Cu y SO_2
 - d) Cu y O_2
 - e) Cu y H_2S
- 44.- ¿Cuáles de los siguientes pares de compuestos son isómeros?
- a) 1-Propanol y 2-propanol
 - b) Ácido metanoico y ácido etanoico
 - c) Metanol y metanal
 - d) Etano y etanol
 - e) Eteno y etino
- 45.- ¿Cuál de las siguientes moléculas presenta isomería geométrica o cis-trans?
- a) $CH_3-CH=CHCl$
 - b) $CH_3-CH=CBr_2$
 - c) $CH_2=CH-CH_2CH_3$
 - d) $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$
 - e) $CH_2=CH_2$

«codigo»

Hoja de respuestas del Examen de Cuestiones

Marque con una cruz (x) la casilla correspondiente a la respuesta correcta

Código de identificación

Nº	a	b	c	d	e
1	▲	▲	▼	▲	▲
2	▲	▲	▲	▼	▲
3	▼	▲	▲	▲	▲
4	▼	▲	▲	▲	▲
5	▲	▲	▼	▲	▲

	a	b	c	d	e
6	▲	▼	▲	▲	▲
7	▲	▲	▲	▲	▼
8	▲	▲	▼	▲	▲
9	▲	▼	▲	▲	▲
10	▲	▼	▲	▲	▲

	a	b	c	d	e
11	▲	▲	▼	▲	▲
12	▲	▲	▼	▲	▲
13	▲	▼	▲	▲	▲
14	▲	▼	▲	▲	▲
15	▼	▲	▲	▲	▲

	a	b	c	d	e
16	▼	▲	▲	▲	▲
17	▲	▲	▲	▼	▲
18	▲	▲	▲	▲	▼
19	▲	▼	▲	▲	▲
20	▼	▲	▲	▲	▲

Nº	a	b	c	d	e
21	▲	▼	▲	▲	▲
22	▼	▲	▲	▲	▲
23	▲	▲	▲	▲	▼
24	▼	▲	▲	▲	▲
25	▲	▲	▲	▲	▼

	a	b	c	d	e
26	▲	▲	▼	▲	▲
27	▼	▲	▲	▲	▲
28	▲	▲	▼	▲	▲
29	▲	▲	▲	▲	▼
30	▲	▲	▲	▼	▲

	a	b	c	d	e
31	▲	▼	▲	▲	▲
32	▲	▲	▲	▼	▲
33	▲	▼	▲	▲	▲
34	▼	▲	▲	▲	▲
35	▲	▲	▲	▼	▲

	a	b	c	d	e
36	▼	▲	▲	▲	▲
37	▼	▲	▲	▲	▲
38	▲	▲	▲	▲	▼
39	▼	▲	▲	▲	▲
40	▲	▲	▼	▲	▲

	a	b	c	d	e
41	▼	▲	▲	▲	▲
42	▲	▼	▲	▲	▲
43	▲	▲	▲	▼	▲
44	▼	▲	▲	▲	▲
45	▼	▲	▲	▲	▲

Correctas: _____ Incorrectas: _____

Puntuación: _____



XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Código de identificación

PROBLEMA 1

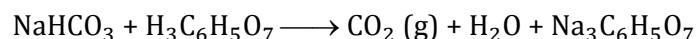
Un producto típico de la repostería de la Comunidad Valenciana es la “Coca de llanda” o “Coca boba”. Receta:

- ✓ 3 huevos de gallina (180 g)
- ✓ 350 g de azúcar blanco
- ✓ 220 g de aceite de girasol
- ✓ 0,5 L de leche entera de vaca
- ✓ 500 g de harina blanca
- ✓ La corteza rallada de un limón
- ✓ Gasificante: 3,3 g de bicarbonato sódico y zumo de limón (ácido cítrico: $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)



Se mezclan los ingredientes y la masa obtenida se hornea en un molde a 180 °C durante 30 minutos aproximadamente.

La reacción de gasificación que se produce (sin ajustar) es la siguiente:



Con objeto de conocer con más profundidad el proceso químico, nos planteamos realizar previamente unos cálculos, basados en la adición de 3,3 g de ácido cítrico a los 3,3 g de bicarbonato sódico que se utilizan en la receta.

Calcule y conteste justificando la respuesta:

- a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (5 puntos)
- b) ¿Qué volumen de CO_2 se obtiene a la presión de 1 atmósfera y 25 °C de temperatura? (5 puntos)
- c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan sin consumir? (5 puntos)
- d) ¿Cuántos gramos de zumo de limón son necesarios para producir la gasificación de la masa propuesta en la receta consumiendo todo el bicarbonato puesto? ¿Cuántos limones se deben exprimir para conseguirlo? (5 puntos)
- e) Calcule el volumen del molde a utilizar para hornear la coca, considerando despreciable el volumen aportado por la ralladura de limón y los productos no gaseosos de la gasificación. Indique el molde comercial más adecuado para el horneado de la coca, de entre los tamaños disponibles. (5 puntos).

Datos:

Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Contenido medio de ácido cítrico en zumo de limón: 7% (en peso)

Contenido medio de zumo en limones: 44 limones aportan 1 L de zumo.

Contenido medio de H_2O en leche: 80% (en volumen)

Densidades (g/cm^3): huevos de gallina: 1,033; azúcar blanco: 1,590; aceite de girasol: 0,925;
harina blanca: 0,740; zumo de limón: 1,051

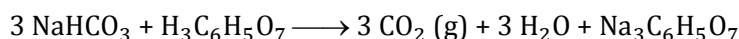
Considere para hacer los cálculos que toda el agua procedente de la leche es atrapada por el almidón de la harina durante el proceso de cocción, y que la dilatación de la masa se produce exclusivamente por la retención del 100% del CO_2 formado.

Medidas de moldes comerciales (en cm): a) 25 x 20 x 5; b) 25 x 25 x 5; c) 25 x 30 x 5

PROBLEMA 1.- Cuestión A

a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (5 puntos)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de gasificación es:



Para determinar cuál es el reactivo limitante es preciso calcular el número de moles de cada reactivo:

$$3,3 \text{ g NaHCO}_3 \frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{84 \text{ g NaHCO}_3} = 3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaHCO}_3$$

$$3,3 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \frac{1 \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{192 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$$

La relación molar es:

$$\frac{3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaHCO}_3}{1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = 2,3 < 3$$

Al ser esta relación molar menor que la relación estequiométrica quiere decir que sobra $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y que el **bicarbonato de sodio, NaHCO_3** , es el **reactivo limitante**.

PROBLEMA 1.- Cuestión B

b) ¿Qué volumen de CO_2 se obtiene a la presión de 1 atmósfera y 25°C de temperatura? (5 puntos)

Todo el CO_2 formado en la reacción procede del NaHCO_3 . Relacionando ambas sustancias:

$$3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaHCO}_3 \frac{3 \text{ mol CO}_2}{3 \text{ mol NaHCO}_3} = 3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol CO}_2$$

Considerando comportamiento ideal, el volumen ocupado por el gas es:

$$V = \frac{3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol} (0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (25+273) \text{ K}}{1 \text{ atm}} = \mathbf{0,960 \text{ L CO}_2}$$

PROBLEMA 1.- Cuestión C

c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan sin consumir? (5 puntos)

Relacionando el reactivo limitante con el reactivo en exceso:

$$3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaHCO}_3 \frac{1 \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{3 \text{ mol NaHCO}_3} \frac{192 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{1 \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = 2,5 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$$

$$3,3 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 (\text{inicial}) - 2,5 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 (\text{consumido}) = \mathbf{0,8 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 (\text{exceso})}$$

PROBLEMA 1.- Cuestión D

- d) ¿Cuántos gramos de zumo de limón son necesarios para producir la gasificación de la masa propuesta en la receta consumiendo todo el bicarbonato puesto? ¿Cuántos limones se deben exprimir para conseguirlo? (5 puntos)

Relacionando el reactivo limitante con el ácido cítrico y zumo de limón:

$$3,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol NaHCO}_3 \frac{1 \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{3 \text{ mol NaHCO}_3} \frac{192 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7}{1 \text{ mol H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} \frac{100 \text{ g zumo}}{7 \text{ g H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7} = \mathbf{35,9 \text{ g zumo}}$$

$$35,9 \text{ g zumo} \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ zumo}}{1,051 \text{ g zumo}} \frac{1 \text{ L zumo}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ zumo}} \frac{44 \text{ limones}}{1 \text{ L zumo}} = \mathbf{1,5 \text{ limones}}$$

PROBLEMA 1.- Cuestión E

- e) Calcule el volumen del molde a utilizar para hornear la coca, considerando despreciable el volumen aportado por la ralladura de limón y los productos no gaseosos de la gasificación. Indique el molde comercial más adecuado para el horneado de la coca, de entre los tamaños disponibles. (5 puntos).

Para calcular el volumen del molde a utilizar es necesario conocer el volumen que ocupan las masas de los ingredientes y el gas formado retenido por estas. Suponiendo que todos los volúmenes son aditivos.

$$180 \text{ g huevos} \frac{1 \text{ cm}^3}{1,033 \text{ g huevos}} = 174 \text{ cm}^3 \quad 350 \text{ g azúcar} \frac{1 \text{ cm}^3}{1,590 \text{ g azúcar}} = 220 \text{ cm}^3$$

$$220 \text{ g aceite} \frac{1 \text{ cm}^3}{0,925 \text{ g aceite}} = 238 \text{ cm}^3 \quad 500 \text{ g harina} \frac{1 \text{ cm}^3}{0,740 \text{ g harina}} = 676 \text{ cm}^3$$

Durante la cocción, el CO_2 formado se dilata por el aumento de la temperatura. De acuerdo con la ley de Charles el volumen ocupado por este es:

$$\frac{960 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{(25+273) \text{ K}} = \frac{V \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{(180+273) \text{ K}} \quad \longrightarrow \quad V = 1459 \text{ cm}^3$$

Sumando a todos estos volúmenes el correspondiente a la leche se obtiene que el volumen ocupado por los ingredientes es **3267 cm³**.

Calculando los volúmenes correspondientes a los moldes comerciales y comparando con el de la mezcla de ingredientes:

- Molde de 25 x 20 x 5 cm → 2500 cm³
 - Molde de 25 x 25 x 5 cm → 3125 cm³
 - Molde de 25 x 30 x 5 cm → **3750 cm³**
- } → Molde adecuado: **25 x 30 x 5 cm**



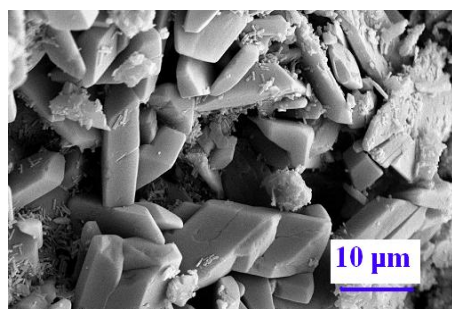
XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Código de identificación

PROBLEMA 2

El yeso natural (sulfato de calcio dihidrato $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) es un mineral ampliamente distribuido en la corteza terrestre y particularmente abundante en todo el mediterráneo español. Desde la antigüedad ha sido utilizado como material de construcción porque cuando se calienta pierde rápidamente su agua de hidratación, produciendo yeso calcinado o escayola (sulfato de calcio hemihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) que cuando se amasa con agua, recupera de nuevo su estructura cristalina, hidratándose, fraguando y endureciendo.

La capacidad del yeso calcinado de endurecer en poco tiempo al añadirle agua volviendo a su estado original de dihidrato es lo que se conoce como fraguado. Ocurre al solubilizarse el hemihidrato en agua y restituirse el agua combinada necesaria para formar el dihidrato. Los cristales de dihidrato formados se entrecruzan formando una estructura rígida como las que se observa en la fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido.



Debido a esta capacidad de fraguar y endurecer, el yeso es ampliamente utilizado para los enlucidos y revestimientos de las paredes y techos de los interiores de nuestras viviendas así como para la producción de prefabricados tales como placas y molduras de escayola o placas de cartón - yeso tipo Pladur.

La fabricación del yeso calcinado o escayola, que se emplea como material de construcción, se realiza por deshidratación parcial por calefacción del yeso natural en instalaciones industriales.

DATOS. Los valores de $\Delta_f H^\circ$ y de $\Delta_f S^\circ$ de las sustancias que intervienen en el proceso se muestran en la siguiente tabla. Además, considérese que los mismos no varían con la temperatura.

	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (s)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (s)	H_2O (g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1574,6	-2022,6	-241,8
$S^\circ / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	134,3	194,1	188,7

- Calcule el porcentaje en masa del agua de hidratación en la escayola y en el yeso natural. (3 puntos)
- Escriba la reacción que tiene lugar en la fabricación, de escayola y calcule numéricamente si se trata de un proceso endo o exotérmico. (3 puntos)
- Calcule la cantidad de yeso natural que se necesita para obtener 1 kg de escayola y el calor absorbido o desprendido en ese proceso. (3 puntos).
- ¿Cuál es la temperatura mínima a la que se producirá espontáneamente la reacción de formación de escayola a partir de yeso natural? (5 puntos)
- En un recipiente cerrado de 5 L de capacidad a 25°C y 1 atm se colocan 100 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y se calienta elevándose la temperatura a 130°C hasta alcanzar el equilibrio. Calcule las constantes de equilibrio K_p y K_c a esa temperatura. (6 puntos)
- Calcule en ese instante (es decir, una vez alcanzado el equilibrio) la presión parcial del agua y las masas de yeso y escayola presentes en el interior del recipiente. (5 puntos).

Datos: Masas molares ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$): H = 1; O = 16; S = 32; Ca = 40.

PROBLEMA 2.- Cuestión A

- a) Calcule el porcentaje en masa del agua de hidratación en la escayola y en el yeso natural. (3 puntos)

▪ Escayola ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)

$$\frac{\frac{1}{2} \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}}{145 \text{ g CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} \cdot 100 = \mathbf{6,2\% \text{ H}_2\text{O}}$$

▪ Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

$$\frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{172 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \cdot 100 = \mathbf{20,9\% \text{ H}_2\text{O}}$$

PROBLEMA 2.- Cuestión B

- b) Escriba la reacción que tiene lugar en la fabricación, de escayola y calcule numéricamente si se trata de un proceso endo o exotérmico. (3 puntos)

La ecuación química ajustada correspondiente a la transformación del yeso en escayola es:



La entalpía de la reacción se puede calcular a partir de las entalpías de productos y reactivos:

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma \Delta_f H^\circ (\text{productos}) - \Sigma \Delta_f H^\circ (\text{reactivos})$$

$$\Delta_r H^\circ = \left[1,5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{-241,8 \text{ kJ}}{\text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} \frac{-1574,6 \text{ kJ}}{\text{mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} \right] - \left[1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \frac{-2022,6 \text{ kJ}}{\text{mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \right] = \mathbf{85,3 \text{ kJ}}$$

Se trata de un **proceso endotérmico** en el que se absorbe calor ya que $\Delta_r H^\circ > 0$.

PROBLEMA 2.- Cuestión C

- c) Calcule la cantidad de yeso natural que se necesita para obtener 1 kg de escayola y el calor absorbido o desprendido en ese proceso. (3 puntos).

Relacionando las cantidades de escayola y yeso:

$$1000 \text{ g CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}}{145 \text{ g CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} = 6,90 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$$

$$6,90 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{172 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \text{ kg CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}{1000 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} = \mathbf{1,19 \text{ kg CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}}$$

Relacionando la cantidad de escayola y $\Delta_r H^\circ$:

$$6,90 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot \frac{85,3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} = \mathbf{588,2 \text{ kJ}}$$

PROBLEMA 2.- Cuestión D

- d) ¿Cuál es la temperatura mínima a la que se producirá espontáneamente la reacción de formación de escayola a partir de yeso natural? (5 puntos)

La energía libre de *Gibbs* se calcula mediante la expresión:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

En el equilibrio se cumple que $\Delta_r G = 0$.

La entropía de la reacción se puede calcular a partir de las entropías de productos y reactivos:

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= \Sigma S^\circ (\text{productos}) - \Sigma S^\circ (\text{reactivos}) \\ \Delta_r S^\circ &= \left[1,5 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{188,7 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol H}_2\text{O}} + 1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O} \frac{134,3 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}} \right] - \\ &\quad - \left[1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \frac{194,1 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}} \right] = 223,25 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión de $\Delta_r G$:

$$T = \frac{85,3 \text{ kJ}}{223,25 \text{ J/K}} \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} = \mathbf{382,1 \text{ K} \rightarrow 108,9^\circ\text{C}}$$

PROBLEMA 2.- Cuestión E

- e) En un recipiente cerrado de 5 L de capacidad a 25°C y 1 atm se colocan 100 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ y se calienta elevándose la temperatura a 130°C hasta alcanzar el equilibrio. Calcule las constantes de equilibrio K_p y K_c a esa temperatura. (6 puntos)

Considerando $\Delta_r H^\circ$ y S° no varían con la temperatura, que la presión de referencia es 1 atm y relacionando las siguientes expresiones de la energía libre de *Gibbs* se puede calcular el valor de la constante de equilibrio del proceso:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ \\ \Delta_r G^\circ &= -RT \cdot \ln K_p \end{aligned} \right\} \longrightarrow \ln K_p = \frac{-\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\ln K_p = \frac{-85,3 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{(8,314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (130+273) \text{ K}} + \frac{223,25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 1,39 \longrightarrow K_p = \mathbf{4,03}$$

La relación entre las constantes de equilibrio K_p y K_c viene dada por la expresión:

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta v}$$

siendo $\Delta v = \Sigma(\text{coeficientes gaseosos en productos}) - \Sigma(\text{coeficientes gaseosos en reactivos})$

$$K_c = 4,07 \cdot [0,082 \cdot (130+273)]^{-1,5} \longrightarrow K_c = \mathbf{2,14 \cdot 10^{-2}}$$

PROBLEMA 2.- Cuestión F

- f) Calcule en ese instante (es decir, una vez alcanzado el equilibrio) la presión parcial del agua y las masas de yeso y escayola presentes en el interior del recipiente. (5 puntos).

La expresión de la constante de equilibrio K_p es:

$$K_p = (p_{\text{H}_2\text{O}})^{1,5}$$

De la misma se obtiene que:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt[1,5]{K_p} \longrightarrow p_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{2,55 \text{ atm}}$$

Considerando comportamiento ideal, el número de moles de H_2O en el recipiente es:

$$n = \frac{2,55 \text{ atm} \cdot 5 \text{ L}}{(0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) (130+273) \text{ K}} = 0,385 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Relacionando H_2O y $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:

$$0,385 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}{1,5 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{172 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} = 44,2 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (descom.)}$$

La cantidad de yeso que queda en el recipiente al alcanzarse el equilibrio es:

$$100 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (ini.)} - 44,2 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (descom.)} = \mathbf{55,8 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O (equi.)}$$

Relacionando H_2O y $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$:

$$0,385 \text{ mol H}_2\text{O} \frac{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}{1,5 \text{ mol H}_2\text{O}} \frac{145 \text{ g CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}} = \mathbf{37,3 \text{ g CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O (equi.)}$$



XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Código de identificación

PROBLEMA 3

Un agua mineral contiene 60 mg/L de Ca^{2+} y 80 mg/L de Mg^{2+} . Sobre 100 mL de agua mineral se añade, sin que varíe el volumen, NaF sólido.

1.- Calcula:

- La sal (CaF_2 , MgF_2) que precipita en primer lugar y la que precipita en segundo lugar. (3 puntos)
- La concentración de anión F^- necesaria en cada caso. (3 puntos).
- La concentración del primer catión que precipita cuando se inicia la precipitación del segundo catión que precipita. (3 puntos).

2.- Se mezclan 100 mL de agua mineral con 10 mL de disolución 0,1 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. ¿Se producirá precipitado de CaC_2O_4 ? En caso afirmativo calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de Ca^{2+} , Na^+ , y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ presentes en disolución. (10 puntos)

3.- Calcule la masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necesaria para que precipite el 90% del catión Ca^{2+} presente en 1 L de agua mineral. (6 puntos).

Datos.

Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 134 ; CaC_2O_4 : 128 ; Ca: 40 ; Mg: 24,3

Productos de solubilidad, K_{ps} : MgF_2 : $6,3\cdot 10^{-9}$; CaF_2 : $4,0\cdot 10^{-11}$; CaC_2O_4 : $1,3\cdot 10^{-9}$

PROBLEMA 3.- Apartado 1. Cuestión A

- a) La sal (CaF_2 , MgF_2) que precipita en primer lugar y la que precipita en segundo lugar.
(3 puntos)

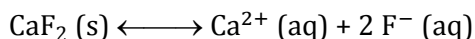
Las concentraciones molares de los iones son, respectivamente:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{60 \text{ mg Ca}^{2+} \frac{1 \text{ mmol Ca}^{2+}}{40 \text{ mg Ca}^{2+}}}{1000 \text{ mL disolución}} = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{80 \text{ mg Mg}^{2+} \frac{1 \text{ mmol Mg}^{2+}}{24,3 \text{ mg Mg}^{2+}}}{1000 \text{ mL disolución}} = 3,29 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Para que precipite una sustancia es preciso que se alcance su producto de solubilidad.

- El equilibrio correspondiente al CaF_2 es:



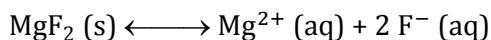
y su producto de solubilidad:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 4,0 \cdot 10^{-11}$$

El valor de $[\text{F}^-]$ para que comience a precipitar esta sustancia es:

$$[\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ca}^{2+}]}} \longrightarrow [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{1,50 \cdot 10^{-3}}} = 1,63 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- El equilibrio correspondiente al MgF_2 es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{\text{ps}} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 6,3 \cdot 10^{-9}$$

El valor de $[\text{F}^-]$ para que comience a precipitar esta sustancia es:

$$[\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \longrightarrow [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{6,3 \cdot 10^{-9}}{3,29 \cdot 10^{-3}}} = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Precipita en primer lugar el CaF_2 ya que requiere un menor valor de $[\text{F}^-]$ para que se alcance su K_{ps} .

Precipita en segundo lugar el MgF_2 ya que requiere un mayor valor de $[\text{F}^-]$ para que se alcance su K_{ps} .

PROBLEMA 3.- Apartado 1. Cuestión B

b) La concentración de anión F^- necesaria en cada caso. (3 puntos).

Este apartado se encuentra respondido en el apartado anterior.

PROBLEMA 3.- Apartado 1. Cuestión C

c) La concentración del primer catión que precipita cuando se inicia la precipitación del segundo catión que precipita. (3 puntos).

Para que comience a precipitar el segundo catión (Mg^{2+}) es necesario que $[F^-] = 1,38 \cdot 10^{-3} M$, la concentración del catión Ca^{2+} en ese instante es:

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[F^-]^2} \longrightarrow [Ca^{2+}] = \frac{4,0 \cdot 10^{-11}}{(1,38 \cdot 10^{-3})^2} = 2,09 \cdot 10^{-5} M$$

PROBLEMA 3.- Apartado 2

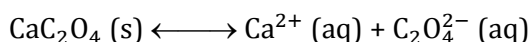
2.- Se mezclan 100 mL de agua mineral con 10 mL de disolución 0,1 M de $Na_2C_2O_4$. ¿Se producirá precipitado de CaC_2O_4 ? En caso afirmativo calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de Ca^{2+} , Na^+ , y $C_2O_4^{2-}$ presentes en disolución. (10 puntos)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción entre Ca^{2+} y $Na_2C_2O_4$ es:



Para que se forme precipitado es preciso que el producto iónico sea mayor que el producto de solubilidad.

El equilibrio correspondiente al CaC_2O_4 es:



y su producto de solubilidad:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-9}$$

Considerando volúmenes aditivos, las concentraciones de los iones una vez efectuada la mezcla son, respectivamente:

$$[Ca^{2+}] = \frac{100 \text{ mL } Ca^{2+} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} M + 1 \text{ mL } Ca^{2+} \cdot 1,50 \cdot 10^{-3} M}{(10+100) \text{ mL disolución}} = 1,36 \cdot 10^{-3} M$$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{10 \text{ mL } C_2O_4^{2-} \cdot 0,1 M + 1 \text{ mL } C_2O_4^{2-} \cdot 0,1 M}{(10+100) \text{ mL disolución}} = 9,09 \cdot 10^{-3} M$$

El valor del producto iónico es:

$$(1,36 \cdot 10^{-3}) (9,09 \cdot 10^{-3}) = 1,24 \cdot 10^{-5}$$

Como se observa, el producto iónico es mayor K_{ps} , por tanto, **sí se forma precipitado de CaC_2O_4 .**

Llamando x a la cantidad (mol/L) de CaC_2O_4 que precipita y sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad:

$$(1,36 \cdot 10^{-3} - x)(9,09 \cdot 10^{-3} - x) = 1,3 \cdot 10^{-9} \quad \longrightarrow \quad x = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

La masa de CaC_2O_4 que precipita es:

$$110 \text{ mL } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ M} \frac{1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } \text{CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ mL } \text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \frac{128 \text{ mg } \text{CaC}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{CaC}_2\text{O}_4} = \mathbf{19,1 \text{ mg } \text{CaC}_2\text{O}_4}$$

Las concentraciones de los iones en la disolución son, respectivamente:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad \longrightarrow \quad [\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-9}}{(9,09 \cdot 10^{-3} - 1,36 \cdot 10^{-3})} = \mathbf{1,68 \cdot 10^{-7} \text{ M}}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (9,09 \cdot 10^{-3} - 1,36 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{7,73 \cdot 10^{-3} \text{ M}}$$

$$[\text{Na}^+] = \frac{9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{1 \text{ mL disolución}} \frac{2 \text{ mmol } \text{Na}^+}{1 \text{ mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \mathbf{1,82 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$$

PROBLEMA 3.- Apartado 3

3.- Calcule la masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necesaria para que precipite el 90% del catión Ca^{2+} presente en 1 L de agua mineral. (6 puntos).

La cantidad de Ca^{2+} a precipitar es:

$$1000 \text{ mL agua} \frac{1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } \text{Ca}^{2+}}{1 \text{ mL agua}} \frac{90 \text{ mmol } \text{Ca}^{2+} (\text{prec.})}{100 \text{ mmol } \text{Ca}^{2+} (\text{total})} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } \text{Ca}^{2+}$$

La masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necesaria para precipitar el 90% del Ca^{2+} es:

$$1,35 \cdot 10^{-3} \text{ mmol } \text{Ca}^{2+} \frac{1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{Ca}^{2+}} \frac{134 \text{ mg } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 180,9 \text{ mg } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Además, es necesario tener en cuenta la cantidad de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necesaria para mantener en equilibrio en disolución el 10% del Ca^{2+} restante:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ca}^{2+}]} \quad \longrightarrow \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{1,3 \cdot 10^{-9}}{(1,50 \cdot 10^{-3} - 1,35 \cdot 10^{-3})} = 8,67 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ necesaria para aportar esa cantidad de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ es:

$$1000 \text{ mL agua} \frac{8,67 \cdot 10^{-6} \text{ mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}}{1 \text{ mL agua}} \frac{1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \frac{134 \text{ mg } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1,2 \text{ mg } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

La masa de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ total es la suma de las dos cantidades anteriores, **182,1 mg $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$** .



XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Código de identificación

PROBLEMA 4

Un compuesto orgánico contiene un 52,13% de carbono y un 13,15% de hidrógeno, siendo el resto oxígeno.

- Determine la fórmula molecular de dicho compuesto sabiendo que cuando se disuelven 9,216 g del mismo en 80 g de agua, la disolución resultante tiene una temperatura de congelación de $-4,65^{\circ}\text{C}$. (6 puntos).
- Existen dos isómeros que tienen la fórmula molecular determinada en el apartado anterior. Dibuje la estructura de Lewis de cada uno de ellos y nómbralos. Diga cuál de ellos tendrá un punto de ebullición mayor, justificando la respuesta. (5 puntos)
- El compuesto que tiene mayor punto de ebullición (A) se oxida a un ácido carboxílico de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ cuando se trata con permanganato de potasio, obteniéndose también como producto dióxido de manganeso. Calcule los gramos de dicho ácido carboxílico que se obtendrán cuando se hagan reaccionar 20,736 g del compuesto A con 88,000 g de permanganato de potasio del 98% de pureza en presencia de un exceso de ácido sulfúrico. (6 puntos).
- Dibuje la estructura de Lewis del ácido carboxílico obtenido en el apartado anterior y nómbralo. (2 puntos)

Dicho ácido carboxílico se puede considerar como un ácido débil y con él se prepara una disolución 0,1 M. Se toman 25 mL de esa disolución y se valora con una disolución de hidróxido de sodio 0,15 M. En el punto de equivalencia, el pH de la disolución es 8,76. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcule:

- Volumen de la disolución de hidróxido de sodio consumido para alcanzar el punto de equivalencia. (1 punto)
- La constante de disociación ácida, K_a , del ácido carboxílico. (5 puntos)

Datos.

Masas molares ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): H = 1, C = 12; O = 16; K = 39; Mn = 55.

Constante crioscópica molal del agua, $k_f = 1,86^{\circ}\text{C} / \text{m} = 1,86^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

Constante $K_w = 1,0\cdot 10^{-14}$

PROBLEMA 4.- Cuestión A

- a) Determine la fórmula molecular de dicho compuesto sabiendo que cuando se disuelven 9,216 g del mismo en 80 g de agua, la disolución resultante tiene una temperatura de congelación de $-4,65^{\circ}\text{C}$. (6 puntos).

Para facilitar los cálculos y evitar problemas con redondeos es preferible determinar previamente la masa molar de la sustancia. Esta puede obtenerse a partir de la expresión que relaciona la variación de temperatura de congelación de la disolución con la concentración molal de la misma, $\Delta T = k_f \cdot m$.

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene la masa molar de la sustancia X:

$$(0 - (-4,65))^{\circ}\text{C} = 1,86 \frac{^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg}}{\text{mol}} \frac{9,216 \text{ g X}}{80 \text{ g H}_2\text{O}} \frac{1 \text{ mol X}}{M \text{ g X}} \frac{10^3 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \longrightarrow M = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Para obtener la fórmula molecular se relacionan los moles de átomos de cada elemento con la masa molar del compuesto X:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{52,13 \text{ g C}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ g C}} \frac{46 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 2 \frac{\text{mol C}}{\text{mol X}} \\ \frac{13,15 \text{ g H}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ g H}} \frac{46 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 6 \frac{\text{mol H}}{\text{mol X}} \\ \frac{(100 - 52,13 - 13,15) \text{ g O}}{100 \text{ g X}} \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \frac{46 \text{ g X}}{1 \text{ mol X}} = 1 \frac{\text{mol O}}{\text{mol X}} \end{array} \right\} \rightarrow \text{fórmula molecular: } \mathbf{C_2H_6O}$$

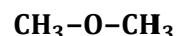
PROBLEMA 4.- Cuestión B

- b) Existen dos isómeros que tienen la fórmula molecular determinada en el apartado anterior. Dibuje la estructura de Lewis de cada uno de ellos y nómbralos. Di cuál de ellos tendrá un punto de ebullición mayor, justificando la respuesta. (5 puntos)

Existen dos isómeros que se corresponden con la fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:

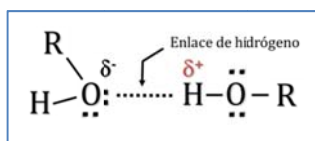
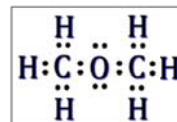
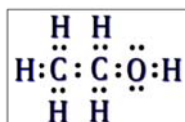


Etanol o alcohol etílico



Metoximetano o dimetiléter

Las estructuras de Lewis correspondientes a las mismas son:



La **mayor temperatura de ebullición** le corresponde al **etanol** ya que sus moléculas son capaces de formar entre sí **enlaces de hidrógeno**.

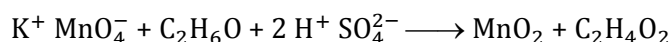
PROBLEMA 4.- Cuestión C

- c) El compuesto que tiene mayor punto de ebullición (A) se oxida a un ácido carboxílico de fórmula molecular $C_2H_4O_2$ cuando se trata con permanganato de potasio, obteniéndose también como producto dióxido de manganeso. Calcule los gramos de dicho ácido carboxílico que se obtendrán cuando se hagan reaccionar 20,736 g del compuesto A con 88,000 g de permanganato de potasio del 98% de pureza en presencia de un exceso de ácido sulfúrico. (6 puntos).

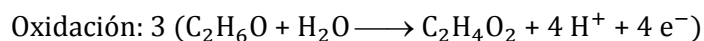
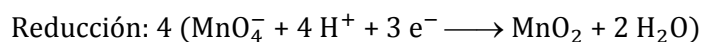
La ecuación química a ajustar es:



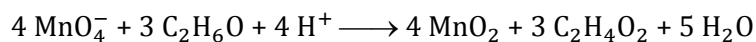
La ecuación iónica es:



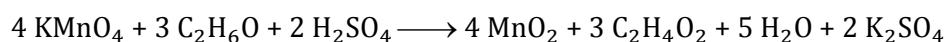
Las semirreacciones que tienen lugar son:



La ecuación global es:



Añadiendo los iones que faltan ($12 K^+$ y $8 SO_4^{2-}$) se obtiene la ecuación molecular final:



Como inicialmente existen las dos especies que intervienen en la reacción es preciso determinar cuál de ellas es el reactivo limitante. El número de moles de cada una es:

$$88 \text{ g } KMnO_4 \cdot 90\% \frac{98 \text{ g } KMnO_4}{100 \text{ g } KMnO_4} \frac{1 \text{ mol } KMnO_4}{158 \text{ g } KMnO_4} = 0,546 \text{ mol } KMnO_4$$

$$20,736 \text{ g } C_2H_6O \frac{1 \text{ mol } C_2H_6O}{46 \text{ g } C_2H_6O} = 0,451 \text{ mol } C_2H_6O$$

La relación molar entre ambas sustancias:

$$\frac{0,546 \text{ mol } KMnO_4}{0,451 \text{ mol } C_2H_6O} = 1,21$$

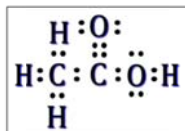
Como la relación molar es menor que 1,33 quiere decir que queda C_2H_6O sin reaccionar, por lo tanto, el **limitante es $KMnO_4$** que determina la cantidad de $C_2H_4O_2$ que se forma.

$$0,546 \text{ mol } KMnO_4 \frac{3 \text{ mol } C_2H_4O_2}{4 \text{ mol } KMnO_4} \frac{60 \text{ g } C_2H_4O_2}{1 \text{ mol } C_2H_4O_2} = \mathbf{24,562 \text{ g } C_2H_4O_2}$$

PROBLEMA 4.- Cuestión D

- d) Dibuje la estructura de Lewis del ácido carboxílico obtenido en el apartado anterior y nómbre. (2 puntos)

El ácido carboxílico que se corresponde con la fórmula molecular $C_2H_4O_2$ es el **ácido acético** o **etanoico** (CH_3-COOH) y su estructura de Lewis es:

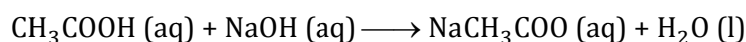


PROBLEMA 4.- Cuestión E

Dicho ácido carboxílico se puede considerar como un ácido débil y con él se prepara una disolución 0,1 M. Se toman 25 mL de esa disolución y se valora con una disolución de hidróxido de sodio 0,15 M. En el punto de equivalencia, el pH de la disolución es 8,76. Suponiendo que los volúmenes son aditivos, calcule:

- e) Volumen de la disolución de hidróxido de sodio consumido para alcanzar el punto de equivalencia. (1 punto)

La ecuación química ajustada correspondiente a la reacción de neutralización entre el ácido acético y el hidróxido de sodio es:



Relacionando CH_3COOH con $NaOH$:

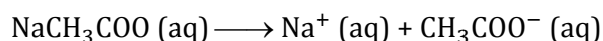
$$25 \text{ mL } CH_3COOH \text{ 0,1 M} \frac{0,1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mL } CH_3COOH \text{ 0,1 M}} \frac{1 \text{ mmol } NaOH}{1 \text{ mmol } CH_3COOH} = 2,5 \text{ mmol } NaOH$$

$$2,5 \text{ mmol } NaOH \frac{1 \text{ mL } NaOH \text{ 0,15 M}}{0,15 \text{ mmol } NaOH} = \mathbf{16,7 \text{ mL } NaOH \text{ 0,15 M}}$$

PROBLEMA 4.- Cuestión F

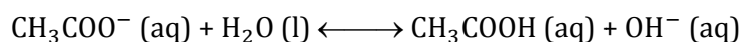
- f) La constante de disociación ácida, K_a , del ácido carboxílico. (5 puntos)

El acetato de sodio ($NaCH_3COO$) formado en el apartado anterior se encuentra completamente ionizado según la siguiente ecuación:



El ion Na^+ no se hidroliza ya que procede del $NaOH$ (base fuerte).

El ion CH_3COO^- se hidroliza produciendo iones OH^- según la reacción:



Aplicando los correspondientes balances y aproximaciones se puede escribir:

$$[CH_3COOH] = [OH^-] = x$$

$$[CH_3COO^-] = c - [OH^-] = c - x$$

siendo c la concentración inicial de NaCH_3COO .

La expresión de la constante queda como:

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{x^2}{c-x}$$

A partir del pH de la disolución se obtiene el valor de $[\text{OH}^-]$:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \longrightarrow \quad \text{pOH} = 14 - 8,76 = 5,24 \quad \longrightarrow \quad [\text{OH}^-] = 5,75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Suponiendo volúmenes aditivos el valor de la concentración de la disolución de la sal es:

$$\frac{2,5 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}}{(25+16,7) \text{ mL disolución}} \frac{1 \text{ mmol NaCH}_3\text{COO}}{1 \text{ mmol CH}_3\text{COOH}} = 0,06 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante:

$$K_b = \frac{(5,75 \cdot 10^{-6})^2}{(0,06 - 5,75 \cdot 10^{-6})} = 5,52 \cdot 10^{-10}$$

A partir del valor de la constante de basicidad (hidrólisis) del acetato se puede obtener el valor de la constante de acidez del ácido acético (K_a) de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad \longrightarrow \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{5,52 \cdot 10^{-10}} = \mathbf{1,81 \cdot 10^{-5}}$$