

XXIX OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS – 2015

EXAMEN DE CUESTIONES

Hay una sola respuesta correcta por pregunta.

Señalar con un “aspa” (X) la respuesta elegida. Si se equivoca y desea corregirlo, tache claramente la respuesta incorrecta y vuelva a poner un “aspa” (X) legible

Esta parte se valorará con un máximo de CUATRO PUNTOS, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{B - M/3}{N} \times 4$$

siendo B el número de respuestas correctas, M el número de respuestas incorrectas y N el número total de preguntas.

1. Sean las siguientes afirmaciones para un elemento neutro de configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 5s^2$
- Se corresponde con el calcio en estado excitado
 - Puede presentar una valencia iónica de 2+
 - En estado fundamental la primera energía de ionización es mayor que la del potasio
 - Formará un compuesto con enlace iónico con el sodio

Podemos decir que son ciertas:

- La I y la II
 - La I, II y III
 - La III y la IV
 - Todas
2. Todas las especies que se citan tiene el subnivel **d** completo EXCEPTO:
- Cu^{2+} $Z(\text{Cu}) = 29$
 - Zn^{2+} $Z(\text{Zn}) = 30$
 - Ga^{3+} $Z(\text{Ga}) = 31$
 - Ag^+ $Z(\text{Ag}) = 47$
3. Respecto a los elementos A ($Z=12$) y D ($Z=16$):
- El volumen atómico de A es menor que el de D
 - D forma fácilmente iones negativos
 - D podría presentar la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^5$
 - Se unen formando un compuesto de fórmula AD

son ciertas las afirmaciones:

- 1 y 2
 - 2 y 3
 - 2, 3 y 4
 - Todas
4. La configuración electrónica de un ión dipositivo viene dada por $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Del elemento podemos afirmar que:
- El elemento pertenece al periodo 3.
 - El elemento tiene de número atómico 16.
 - Es un gas noble.
 - El elemento es un metal.
5. Una sustancia sólida en estado natural, sublima fácilmente, no conduce la corriente eléctrica ni en estado sólido, ni fundida, ni disuelta en agua. Se sabe de ella que es soluble en disolventes orgánicos. En la sustancia en fase sólida y en fase vapor los tipos de fuerzas intermoleculares y/o de enlaces presentes son:
- | | Sólido | Vapor |
|----|---------------------------|---------------------------|
| a. | Van der Waals + covalente | Covalente |
| b. | Van der Waals | Van der Waals |
| c. | Covalente | Covalente |
| d. | Covalente | Covalente + Van der Waals |
6. El cloro es un gas a temperatura ambiente, pero el yodo es un sólido. La mejor explicación para este hecho es que:
- La molécula de yodo es más pesada por lo que tiene una presión de vapor inferior



ASTURIAS 2015

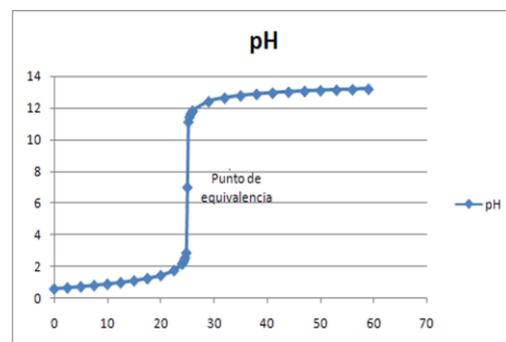
- b. La molécula de yodo es polar mientras que la del cloro es apolar
c. La molécula de cloro tiene una electronegatividad mayor y por lo tanto interactúa más fuertemente con moléculas polares en la atmósfera
d. La molécula de yodo presenta mayor volumen, por lo que las fuerzas de dispersión derivadas de los dipolos inducidos son más intensas
7. ¿Cuál de estas sustancias conducirá mejor la corriente eléctrica?
a. $\text{Cl}_2(\text{g})$
b. $\text{Na}(\text{s})$
c. $\text{NaCl}(\text{s})$
d. $\text{NaCl}(\text{l})$
8. Una muestra de 0,200 g contiene solamente CaCO_3 y MgCO_3 . Se valora con una disolución acuosa 0,200 M de HCl consumiendo 20,75 mL para llegar al punto final de la valoración (formación del cloruro del metal, agua y dióxido de carbono). La cantidad de CaCO_3 de la muestra es:
Datos: Masas moleculares/u: $\text{CaCO}_3 = 100,1$; $\text{MgCO}_3 = 84,3$
a. 0,041 g
b. 0,080 g
c. 0,159 g
d. 0,200 g
9. La combustión de 1,482 g de un compuesto orgánico que contiene carbono e hidrógeno produce dióxido de carbono que, al ser absorbido por hidróxido de calcio producen 11,400 g de carbonato de calcio. Se sabe además que a 100 °C y 748 mm de presión 0,620 g del compuesto ocupan 246,3 mL. Las fórmulas empírica y molecular del compuesto son:
Datos: Masas atómicas/u: $H = 1,0$; $C = 12,0$; $O = 16,0$; $Ca = 40,1$. $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
a. CH C_2H_2
b. CH C_6H_6
c. CH_2 C_2H_4
d. CH_3 C_2H_6
10. Un sistema de combustible / oxidante que consiste en N, N-dimetilhidrazina, $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, y tetraóxido de dinitrógeno, N_2O_4 , (ambos líquidos) se utiliza comúnmente en la propulsión del vehículo espacial. Los componentes se mezclaron estequiométricamente. Como únicos productos de reacción se producen N_2 , CO_2 y H_2O , todos gases en las condiciones de reacción. ¿Cuántos moles de gas se producen a partir de 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$?
a. 8
b. 9
c. 10
d. 11
11. Formular el siguiente compuesto: Fosfato de platino(II)
a. $\text{Pt}_3(\text{PO}_4)_2$
b. $\text{Pt}(\text{PO}_3)_2$
c. $\text{Ag}_3(\text{PO}_4)_2$
d. $\text{Ag}(\text{PO}_3)_2$
12. ΔU es el calor transferido a volumen constante en un proceso y ΔH^p el transferido a presión constante. Para la reacción: $2 \text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$, se sabe que $\Delta H^p < 0$. ¿Qué relación existe entre ΔU y ΔH^p para este proceso químico?:
a. $\Delta U < \Delta H^p$
b. $\Delta U > \Delta H^p$
c. $\Delta U = \Delta H^p$
d. Es imposible hallar la relación con la información suministrada
13. La entalpía de formación $\Delta_f H^p$ de una especie a 298 K se define como la variación de entalpía que ocurre en la formación de un mol de una sustancia a partir de los elementos que lo constituyen en sus estados estándar, ¿Cuál de las especies siguientes tiene un valor de $\Delta_f H^p = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$?
a. $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
b. $\text{Na}(\text{g})$
c. $\text{Na}(\text{s})$
d. $\text{O}_3(\text{g})$
14. ¿Cuál es el orden correcto de entropías, S^0 , crecientes a 25 °C?
a. $\text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{ac}) < \text{CO}_2(\text{g})$



ASTURIAS 2015

- b. $\text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{ac}) < \text{CO}_2(\text{s})$
c. $\text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{ac})$
d. $\text{CO}_2(\text{g}) < \text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{ac})$
15. Calcule la entalpía de formación del $\text{NO}(\text{g})$ a partir de las siguientes ecuaciones:
 $\text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) ; \Delta H = +67,13 \text{ kJ}$ $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g}) ; \Delta H = -113,4 \text{ kJ}$
a. $-180,6 \text{ kJ}$
b. $-11,08 \text{ kJ}$
c. $+90,27 \text{ kJ}$
d. $+180,6 \text{ kJ}$
16. Sobre una reacción química irreversible realizamos diversas acciones, indica la que **NO** afectaría a la velocidad de reacción:
a. Adición de un catalizador
b. Incremento de temperatura
c. Disminución de la concentración de los reactivos
d. **Eliminación de alguno de los productos de reacción**
17. En un recipiente cerrado, a la temperatura de 65°C el carbonato de amonio se descompone según $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La presión de equilibrio es $0,9 \text{ atm}$. Podemos decir que la presión parcial del dióxido de carbono es:
a. $0,23 \text{ atm}$
b. **$0,3 \text{ atm}$**
c. $0,6 \text{ atm}$
d. $0,9 \text{ atm}$
18. La constante de equilibrio, K_p , para la reacción: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ es $50,2$ a 445°C y $66,5$ a 360°C . Se puede deducir que:
a. Es exotérmica
b. K_p es independiente de la presión
c. $K_p = K_c$
d. **Todas las respuestas son correctas**
19. Para el equilibrio $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$, $\Delta_r H^\circ = +51,8 \text{ kJ}$. Si deseamos incrementar la cantidad de $\text{HI}(\text{g})$ en el equilibrio, podremos hacer los siguientes cambios:
I: aumentamos la presión; II: aumentamos la temperatura
a. Solo I
b. **Sólo II**
c. Ambos, I y II
d. Ninguno, ni I ni II
20. Calcule la constante de equilibrio para la reacción: $\text{HF}(\text{ac}) + \text{NH}_3(\text{ac}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{F}^-(\text{ac})$ conociendo las constantes para los equilibrios que se citan:
 $\text{HF}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{F}^-(\text{ac})$ $K_a = 6,9 \times 10^{-4}$
 $\text{NH}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ $K_b = 1,8 \times 10^{-5}$
 $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$
a. $1,2 \times 10^{-8}$
b. **$1,2 \times 10^6$**
c. $8,1 \times 10^7$
d. $3,8 \times 10^{15}$
21. A $5,0 \text{ g}$ de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se añade agua a 25°C hasta un volumen de 100 mL . La concentración de iones hidróxido en la disolución resultante es:
Datos: $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 1,64 \cdot 10^{-14}$; Masas atómicas(u): $H = 1,0$; $O = 16,0$; $Fe = 55,8$
a. **$3,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$**
b. $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
c. $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
d. $1,11 \text{ M}$

22. A una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ se le añade gota a gota una segunda disolución en la que: $[\text{Cl}^-] = [\text{F}^-] = [\text{I}^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,001 \text{ M}$. ¿Cuál es el primer precipitado que se forma?
- PbCl_2 ($K_s = 1,5 \times 10^{-5}$)
 - PbF_2 ($K_s = 3,7 \times 10^{-8}$)
 - PbI_2 ($K_s = 8,5 \times 10^{-9}$)
 - PbSO_4 ($K_s = 1,8 \times 10^{-8}$)
23. Tenemos 250 mL de una disolución saturada de AgCl . Si se evaporan 50 mL de agua:
- Aumentará la concentración de AgCl en la disolución
 - Disminuirá la concentración de AgCl en la disolución
 - No variará la concentración de AgCl en la disolución
 - No variará la cantidad de AgCl en la disolución
24. El ácido metanoico (HCO_2H) es un ácido monoprótico débil en disolución acuosa. Preparamos una disolución de este ácido disolviendo 1,00 moles del ácido en agua suficiente hasta un volumen total de 1,00 L, ¿Cuál de las siguientes especies está en gran concentración?
- H_3O^+
 - OH^-
 - HCO_2^-
 - HCO_2H
25. Respecto a las especies HSO_4^- y SO_4^{2-} :
- HSO_4^- tiene carácter ácido
 - SO_4^{2-} es la base conjugada del ácido sulfúrico
 - Si disolvemos en agua una sal de SO_4^{2-} la disolución tendrá un pH mayor que 7
 - Forman un par ácido/base conjugado
- son ciertas las afirmaciones:
- 1 y 4
 - 2 y 3
 - Sólo la 3
 - Todas
26. El almagato es un carbonato básico de aluminio y magnesio de masa molecular 629,6 u, utilizada en farmacología para neutralizar la sintomatología producida por el exceso de ácido gástrico o su presencia en el esófago. Se sabe que administrado por vía oral, 1 gramo de almagato neutraliza 28,7 mmol de HCl . El número de moléculas de ácido clorhídrico neutralizadas por una molécula de almagato es:
- 7
 - 9
 - 15
 - 18
27. La siguiente curva de valoración representa:
- La valoración de NaOH con HCl
 - La valoración de HCl con NaOH
 - La valoración de HAc con NaOH
 - La valoración de HCl con NH_3



28. Si el pH de una disolución 0,15 M de $\text{HF}(\text{ac})$ es 2,02, el pH de una disolución 0,0015 M del mismo ácido será.
- 1,14
 - 2,14
 - 3,14
 - 4,14
29. Dadas las siguientes fórmulas moleculares recogidas en la tala, los compuestos que presentan una cetona entre sus isómeros son:

$\text{C}_3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
(1)	(2)	(3)	(4)



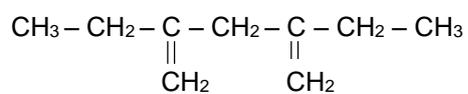
ASTURIAS 2015

XXIX OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2015

- a. 1 y 2
- b. 2 y 3
- c. 2 y 4
- d. Sólo 2

30. Nombre el siguiente compuesto

- a. 2,4-dietil-1,4-pentadieno
- b. 3,5-dimetilheptano
- c. 3,5-vinilheptano
- d. 3,5-metilheptano



EXAMEN DE PROBLEMAS

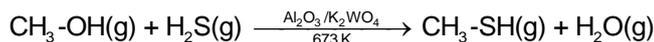
1. Si el estudiante resuelve algún apartado por un procedimiento diferente al planteado en esta solución pero conceptualmente correcto, se le valorará con la máxima calificación asignada.
2. Los errores sólo se penalizarán en el apartado en el que se cometan.
3. Si para continuar resolviendo el problema 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 metanotiol ($\text{CH}_3\text{-SH}$) es un gas incoloro con un olor similar al de la col podrida y es una de las principales sustancias químicas responsables del mal aliento y el olor de las flatulencias. Se encuentra en animales y vegetales y se elimina del organismo por las heces animales. Debido a su fuerte olor se añade al butano o metano (que son inodoros) para darle su olor característico tan desagradable como advertencia de fuga.

Se produce de forma natural con la descomposición bacteriana de las proteínas, lo que ha propiciado su estudio como indicador de la degradación de los alimentos, ya que el olfato humano es capaz de detectar pequeñas dosis (0,02 partes en mil millones de partes de aire) por lo que podría ser un indicador fiable del mal estado de los alimentos.

Se sintetiza por reacción entre el metanol y el sulfuro de hidrógeno a 673 K, usando un catalizador de alúmina y wolframato de potasio.



En un recipiente de 2,0 L de capacidad introducimos, a la temperatura de 673 K, ambos reactivos de modo que las presiones parciales en el momento de introducción son de $p(\text{CH}_3\text{OH}) = 3,2$ atm y $p(\text{H}_2\text{S}) = 2,8$ atm. Finalizada la reacción, y absorbida el agua producida, se halló que se habían obtenido 0,69 g de agua.

- a. Calcule el rendimiento de la reacción. **5 puntos**
- b. Calcule la variación de entalpía y la energía libre de la reacción producida en el recipiente de 2,0 L (suponga que la entalpía y entropía no varían apreciablemente con la temperatura)..... **6 puntos**
- c. Dibuje con detalle el diagrama entálpico de este proceso (perfil energético de la reacción), comentando con precisión la influencia del catalizador **4 puntos**

El metanotiol recibe también el nombre de *mercaptano*, que proviene de las palabras *mercurio captans* (captador de mercurio) ya que, por ejemplo, reacciona con el mercurio contenido en el óxido de mercurio(II), para formar : $(\text{CH}_3\text{-S})_2\text{Hg(l)}$ y $\text{H}_2\text{O(l)}$

- d. Calcule la cantidad de mercurio "captado" por cada litro de metanotiol medido en condiciones normales de presión y temperatura (0 °C y 1 atm), supuesto un rendimiento del 100 %..... **5 puntos**

DATOS: Masas atómicas/u: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; S = 32,1; Hg = 200,6.

$\Delta_f H^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$: $\text{CH}_3\text{OH(g)} = -201,0$; $\text{CH}_3\text{SH(g)} = -22,9$; $\text{H}_2\text{O(g)} = -228,6$; $\text{H}_2\text{S(g)} = -20,6$.

$S^\circ/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$: $\text{CH}_3\text{OH(g)} = 239,9$; $\text{CH}_3\text{SH(g)} = 255,2$; $\text{H}_2\text{O(g)} = 188,8$; $\text{H}_2\text{S(g)} = 205,8$.

Constante R de los gases: $0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Apartado a

Identificación y cálculo del número de moles del reactivo limitante **2 puntos**

Como la reacción está en una proporción en moles de 1:1 y las presiones parciales son proporcionales a los moles, como la presión parcial del metanol es mayor que la del sulfuro de hidrógeno, indica que sobrará metanol y que el reactivo limitante es el sulfuro de hidrógeno. Así:

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2,8 \text{ atm} \cdot 2 \text{ L}}{0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 673 \text{ K}} = 0,102 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Alternativamente, pueden calcular el número de moles de alcohol y de sulfuro de hidrógeno y, a partir de ellos, determinar el reactivo limitante (se le asignaría igualmente los **2 puntos**)

Cálculo de la cantidad de agua producida **2 puntos**

Y se deberían obtener, según la reacción: $0,102 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{S}}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{S}}} \cdot \frac{18,0 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{S}}} = 1,84 \text{ g H}_2\text{O}$.

Cálculo del rendimiento **1 punto**

Como se obtuvieron sólo 0,6 g, el rendimiento es: $\frac{0,69 \text{ g reales}}{1,84 \text{ g teóricos}} \cdot 100 = 37,5 \%$. **Rendimiento: 37,5 %**

Apartado b

Cálculo de la entalpía de reacción **1,5 puntos**

Por aplicación de la ley de Hess: $\Delta_r H^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{prod}} - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \cdot \Delta_f H^\circ_{\text{reac}}$ **(0,5 puntos)**

$$\Delta_r H^\circ = \left(1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}} \cdot \frac{-228,6 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}} + 1 \frac{\text{mol CH}_3\text{SH}}{\text{mol CH}_3\text{SH}} \cdot \frac{-22,9 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol CH}_3\text{SH}}{\text{mol CH}_3\text{SH}}} \right) - \left(1 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S}} \cdot \frac{-20,6 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S}}} + 1 \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_3\text{OH}} \cdot \frac{-201,0 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_3\text{OH}}} \right)$$
 (0,5

puntos)

operando resulta $\Delta_r H^\circ = -29,9 \text{ kJ}$, es una reacción exotérmica **(0,5 puntos)**.

Cálculo para los 0,69 g de agua producidos **0,5 puntos**

Esta cantidad de energía se libera por cada mol de agua, pero como sólo se producen 0,69 g de agua, la energía

liberada será: $0,69 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}}{18,0 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}} \cdot \frac{-29,9 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}} = -1,14 \text{ kJ}$. **$\Delta_r H^\circ = -1,14 \text{ kJ}$**

Cálculo de la variación de entropía **1,5 puntos**

Respecto al cálculo de la energía libre debe hallarse previamente la variación de entropía:

$$\Delta_r S^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu_{\text{prod}} \cdot S^\circ_{\text{prod}} - \sum_{\text{reac}} \nu_{\text{reac}} \cdot S^\circ_{\text{reac}}$$
 (0,5 puntos)

$$\Delta_r S^\circ = \left(1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}} \cdot \frac{188,8 \text{ J}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{K}}} + 1 \frac{\text{mol CH}_3\text{SH}}{\text{mol CH}_3\text{SH} \cdot \text{K}} \cdot \frac{255,2 \text{ J}}{1 \frac{\text{mol CH}_3\text{SH}}{\text{mol CH}_3\text{SH} \cdot \text{K}}} \right) - \left(1 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S} \cdot \text{K}} \cdot \frac{205,8 \text{ J}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{S}}{\text{mol H}_2\text{S} \cdot \text{K}}} + 1 \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_3\text{OH} \cdot \text{K}} \cdot \frac{239,9 \text{ J}}{1 \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_3\text{OH} \cdot \text{K}}} \right)$$

(0,5 puntos)

Operando resulta $\Delta_r S^\circ = -1,7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. **(0,5 puntos)**

Cálculo de la variación de energía de Gibbs **2 puntos**

Entonces $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$ **(1 punto)**

$$\text{Sustituyendo } \Delta_r G^\circ = -29,9 \text{ kJ} - 673 \text{ K} \cdot \left(-1,7 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{10^3 \text{ J}} \right) = -28,8 \text{ kJ}$$
 (1 punto)

Cálculo para los 0,69 g de agua producidos **0,5 puntos**

Esta es la energía libre correspondiente a 1 mol de agua, para los 0,69 g que se producen, la energía liberada

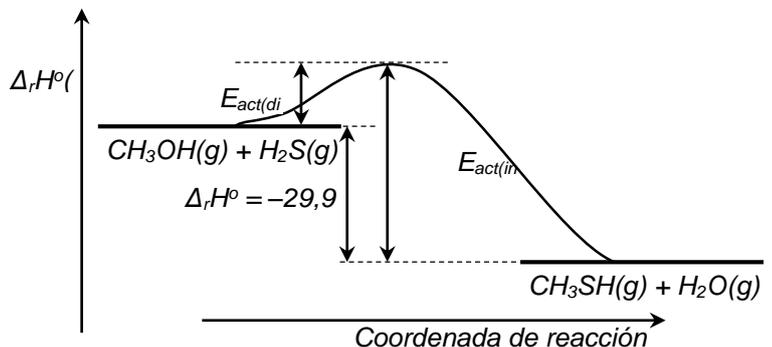
será: $0,69 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{g H}_2\text{O}} \cdot \frac{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}}{18,0 \frac{\text{g H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}} \cdot \frac{-28,8 \text{ kJ}}{1 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol H}_2\text{O}}} = -1,10 \text{ kJ}$; **$\Delta_r G^\circ = -1,2 \text{ kJ}$**

Apartado c

Representación correcta de la gráfica pedida **3 puntos**

(deben figurar la mayoría de los elementos importantes de la misma (Magnitudes, sustancias implicadas, indicación de energía de activación y entalpía del proceso y unidades)

Teniendo en cuenta el valor obtenido en el apartado anterior, la gráfica es la que se cita.



Función del catalizador **1 punto**

Respecto al catalizador, la función del mismo es variar la velocidad de la reacción (aumentándola o disminuyéndola) al posibilitar un mecanismo de reacción distinto que precise otra energía de activación menor (catalizador positivo).

Apartado d

Escritura de la ecuación química correctamente igualada..... **2 puntos**

La reacción igualada es $2 \text{CH}_3\text{-SH} + \text{HgO} \rightarrow (\text{CH}_3\text{-S})_2\text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$.

Cálculo estequiométrico de la cantidad pedida..... **3 puntos**

Teniendo en cuenta la estequiometría:

$$1,0 \text{ L CH}_3\text{SH (c.n.)} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{SH}}{22,4 \text{ L CH}_3\text{SH (c.n.)}} \cdot \frac{1 \text{ mol HgO}}{2 \text{ mol CH}_3\text{SH}} \cdot \frac{1 \text{ mol Hg}}{1 \text{ mol HgO}} \cdot \frac{200,7 \text{ g Hg}}{1 \text{ mol Hg}} = 4,48 \text{ g Hg}$$

Es decir, se "capturan" 4,48 g de mercurio por cada litro (c.n.) de metanotiol

PROBLEMA 2

Una de las revoluciones tecnológica y científica más importantes de la historia de la humanidad fue el descubrimiento del bronce sobre el año 3000 a.C. Así, se inauguró la metalurgia ofreciendo herramientas con prestaciones superiores a las de piedra.

El bronce es una aleación de cobre con estaño en una concentración superior al 8 % en masa, y se obtiene tratando con carbón una mezcla de malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) y casiterita (SnO_2).

Procesos químicos:

- La malaquita [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$] reacciona con carbón para generar cobre, dióxido de carbono y vapor de agua con un rendimiento del 85 %.
- La casiterita [SnO_2], reacciona con carbón para dar estaño y dióxido de carbono con un rendimiento del 90 %.

Reactivos:

- Malaquita: 1 kg con una riqueza del 65 % en $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$
- Carbón: Cantidad abundante con una riqueza en carbono de un 96 %
- Casiterita: 1 kg con una riqueza del 80 % en SnO_2

Partiendo de estas cantidades de reactivos. Calcule:

- La cantidad de carbón necesaria para obtener un bronce con un contenido en estaño de un 10 % según los procesos descritos y la cantidad de bronce que se obtendrá. **14 puntos**
- La energía mínima puesta en juego para obtener el bronce deseado **6 puntos**

DATOS: Masas atómicas y moleculares/u: H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0; Cu = 63,6; Sn = 118,7;
 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 = 221,2$; $\text{SnO}_2 = 150,7$.

$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{CO}_2(\text{g}) = -393,5$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241,8$; $\text{SnO}_2(\text{s}) = -577,6$; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2(\text{s}) = -1044,2$
 Suponga que las entalpías no varían apreciablemente con la temperatura y que son aditivas.

Apartado a

Escritura correcta de las ecuaciones igualadas..... **1 punto**

- $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$; rendimiento: 85 %
- $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Sn} + \text{CO}_2$; rendimiento: 90 %

Identificación del reactivo limitante..... **2 puntos**

$$1000 \text{ g malaquita} \cdot \frac{65 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2}{100 \text{ g malaquita}} \cdot \frac{1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2}{221,2 \text{ g CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2} \cdot \frac{63,6 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 373,8 \text{ g Cu}$$

$$1000 \text{ g casiterita} \cdot \frac{80 \text{ g SnO}_2}{100 \text{ g casiterita}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{118,7 \text{ g Sn}}{1 \text{ mol Sn}} = 630,1 \text{ g Sn (1 punto)}$$

La proporción Cu:Sn es $\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}} = \frac{373,8 \text{ g Cu}}{630,1 \text{ g Sn}} = 0,59$, mientras que la necesaria es Cu:Sn = 9 (al ser del 10 %) por lo que el reactivo limitante es el que contiene el Cu, la malaquita. **(1 punto)**

Cálculo de la cantidad de cobre **1,5 puntos**

$$1000 \text{ g malaquita} \cdot \frac{65 \text{ g CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2}{100 \text{ g malaquita}} \cdot \frac{1 \text{ mol CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2}{221,2 \text{ g CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2} \quad (1 \text{ punto})$$

$$\frac{63,6 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \cdot \frac{85 \text{ g Cu}_{\text{reales}}}{100 \text{ g Cu}_{\text{teor}}} = 317,7 \text{ g Cu}$$

Se podría hacer más abreviado a partir de los 373,8 g Cu, al tener la reacción un rendimiento del 85%

$$373,8 \text{ g Cu} \cdot \frac{85 \text{ g Cu}_{\text{reales}}}{100 \text{ g Cu}_{\text{teor}}} = 317,7 \text{ g Cu} \quad (0,5 \text{ puntos})$$

Cálculo de la cantidad de estaño **1 punto**

Al ser la aleación del 10 %: $3,18 \times 10^2 \text{ g Cu} \cdot \frac{10 \text{ g Sn}}{90 \text{ g Cu}} = 35,3 \text{ g Sn}$

Cálculo de la cantidad de casiterita **1,5 puntos**

Con lo que la cantidad de casiterita será:

$$35,3 \text{ g Sn}_{\text{reales}} \cdot \frac{100 \text{ g Sn}_{\text{teor}}}{90 \text{ g Sn}_{\text{reales}}} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{1 \text{ mol Sn}} \cdot \frac{150,7 \text{ g SnO}_2}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{100 \text{ g casiterita}}{80 \text{ g SnO}_2} = 62,2 \text{ g casiterita}$$

Cálculo de la cantidad de carbón necesario para reacción de la malaquita **1,5 puntos**

$$1000 \text{ g malaquita} \cdot \frac{65 \text{ g CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2}{100 \text{ g malaquita}} \cdot \frac{1 \text{ mol CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2}{221,2 \text{ g CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}$$

$$\cdot \frac{100 \text{ g carbón}}{96 \text{ g C}} = 36,7 \text{ g carbón}$$

Cálculo de la cantidad de carbón necesario para la reacción de la casiterita **1,5 puntos**

$$62,2 \text{ g casiterita} \cdot \frac{80 \text{ g SnO}_2}{100 \text{ g casiterita}} \cdot \frac{1 \text{ mol SnO}_2}{150,7 \text{ g SnO}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol SnO}_2} \cdot \frac{12,0 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}} \cdot \frac{100 \text{ g carbón}}{96 \text{ g C}} = 4,1 \text{ g carbón}$$

Con lo que la cantidad total de carbón es: 36,7 g carbón + 4,1 g carbón = **40,8 g carbón del 96 %**

Al calcular en el las cantidades de cobre y estaño obtenidas, la cantidad de bronce será: **4 puntos**

$$317,7 \text{ g Cu} + 35,3 \text{ g Sn} = \mathbf{353,0 \text{ g de bronce del 10 \% en Sn}}$$

Apartado b

Cálculo de las entalpías de reacción **2 + 2 puntos**

$$\Delta_r H^{\circ}_1 = [2 \text{ mol CO}_2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + 1 \text{ mol H}_2\text{O(g)} \cdot (-241,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - [1 \text{ mol CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2\text{(s)} \cdot (-1044,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] = 15,4 \text{ kJ}$$

$$\Delta_r H^{\circ}_2 = [1 \text{ mol CO}_2 \cdot (-393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - [1 \text{ mol SnO}_2\text{(s)} \cdot (-577,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] = 184,1 \text{ kJ}$$

Cálculo de la energía para la obtención del bronce **2 puntos**

Estas cantidades de energía son las precisas para obtener 2 moles de Cu y 1 mol de Sn supuesto un rendimiento de un 100 %. En nuestro caso:

$$317,7 \text{ g Cu} \cdot \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,6 \text{ g Cu}} \cdot \frac{15,4 \text{ kJ}}{2 \text{ mol Cu}} + 35,3 \text{ g Sn} \cdot \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,7 \text{ g Sn}} \cdot \frac{184,1 \text{ kJ}}{1 \text{ mol Sn}} = \mathbf{93,2 \text{ kJ}}$$

PROBLEMA 3

El vinagre es una disolución que, entre otros componentes, contiene ácido acético. Es ampliamente utilizado para la conservación de alimentos y la cocina. La concentración de ácido acético del vinagre de mesa es típicamente 5% mientras que una mayor concentración de hasta 18% se utiliza como conservante. La palabra "vinagre" se deriva de **aigre vin**, que significa "vino agrio".

Una muestra de vinagre de mesa tiene una densidad de 1,05 g·mL⁻¹ y contiene 5% en masa de ácido acético

- Si tomamos 10 mL de esta muestra, Indique lo que debemos hacer para preparar una solución de ácido acético 0,10 M. **4 puntos**
- Escriba la ecuación correspondiente a la disociación del ácido acético en la disolución anterior, escribiendo también la expresión para constante de equilibrio, K_a **2 puntos**
- Deduzca una expresión que relacione la concentración del ion oxidanio (oxonio) con K_a y la concentración inicial del ácido. **4 puntos**
- Calcule el pH de la disolución obtenida en el apartado (a). **2 puntos**
- Si se añaden 5,0 mL de una disolución de NaOH 0,1 M a 50 mL de la disolución de ácido acético 0,1 M, calcule el pH de la disolución resultante. **4 puntos**
- Calcule el pH cuando a 50 mL de disolución 0,1 M de NaOH se añaden a 50 mL de la disolución 0,1 M de ácido acético. **4 puntos**

Datos: Masa molar del ácido acético: 60,0 g mol⁻¹; K_a (ácido acético) = $1,8 \times 10^{-5}$; $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$

Suponga que, a las concentraciones del problema, los volúmenes son aditivos

Apartado a

Cálculo de las concentraciones inicial y de la preparación **2 puntos**

La concentración de la muestra inicial será:

$$\frac{5,0 \text{ g ac. acético}}{100 \text{ g vinagre}} \cdot \frac{1,05 \text{ g vinagre}}{1,00 \text{ mL vinagre}} \cdot \frac{1 \text{ mol ac. acético}}{60 \text{ g ac. acético}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL vinagre}}{1,0 \text{ L vinagre}} = 0,875 \text{ M}$$

Con lo que habrá que diluir la disolución, la cantidad de ácido acético presente es:

$$10 \text{ mL dis. c.} \cdot \frac{1 \text{ L dis. c.}}{10^3 \text{ mL dis. c.}} \cdot \frac{0,875 \text{ mol}}{1 \text{ L dis. c.}} = 0,00875 \text{ mol ac. acético}$$

Cálculo de las cantidades en el proceso de dilución **2 puntos**

Y, para que sea 0,1 M, debe estar contenido en un volumen de $0,00875 \text{ mol ac. acético} \cdot \frac{1 \text{ L dis}}{0,1 \text{ mol}} = 0,0875 \text{ L}$,

con lo que, debemos tomar los 10 mL de la disolución inicial y añadir agua hasta que el volumen de la disolución sea de 87,5 mL.

Se puede calcular en una sola operación de factores en cuyo caso se le asignan los **4 puntos**

Apartado b

Expresión correcta de la ecuación **1 punto**



Expresión correcta de la constante de equilibrio **1 punto**

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Apartado c

Establecimiento de las concentraciones en el equilibrio **1,5 punto**

Teniendo en cuenta el equilibrio:

	HAc(ac)	H ₂ O(l)	Ac ⁻ (ac)	H ₃ O ⁺ (ac)
C (inicial)	C ₀	--	0	0
Reacción	- x	--	+ x	+ x
Equilibrio	c ₀ - x	--	x	x

Sustitución en la expresión de la constante y expresión final **2,5 puntos**

Sustituyendo en la expresión de la constante de equilibrio y operando se halla una ecuación de segundo grado como: $x^2 + K_a \cdot x - c_0 \cdot K_a = 0$ (1,5 punto)

y resolviéndola: $[H_3O^+] = x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4c_0 \cdot K_a}}{2}$ que es la expresión pedida. (1 punto)

También podrían hacer la aproximación que $c_0 - x \approx x$; se valoraría lo mismo

Apartado d

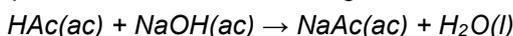
Aplicación de la expresión anterior.....2 puntos

Por aplicación directa de la expresión anterior se halla: $[H_3O^+] = 1,33 \cdot 10^{-3} M$, con lo que $pH = 2,87$.

Apartado e

Cálculo correcto de las concentraciones iniciales en el equilibrio y de las cantidades en el equilibrio2 puntos

El fenómeno es una neutralización parcial del ácido acético, según:



con lo que, como la relación es mol a mol, se consumen: $5,0 \cdot 10^{-4}$ moles de HAc y se generan $5,0 \cdot 10^{-4}$ moles $Ac^-(ac)$, pasando el volumen total (suponiendo que es aditivo en esas concentraciones y cantidades) a 55 mL de disolución. En estas condiciones, para el equilibrio escrito en el apartado (b), las condiciones de partida son:

$$[HAc]_o = \frac{50 \cdot 10^{-3} L \cdot \frac{0,1 \text{ mol HAc}}{1 L \text{ dis}} - 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol HAc}}{55 \cdot 10^{-3} L \text{ dis.}} = \frac{4,5}{55} M, \text{ y } [Ac^-]_o = \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol } Ac^-}{55 \cdot 10^{-3} L \text{ dis.}} = \frac{0,5}{55} M \text{ (1 punto)}$$

se cumple lo recogido en el cuadro adjunto. (1 punto)

	HAc(ac)	H ₂ O(l)	Ac ⁻ (ac)	H ₃ O ⁺ (ac)
C (inicial)	4,5/55	--	0,5/55	0
Reacción	- x	--	+ x	+ x
Equilibrio	4,5/55 - x	--	0,5/55 + x	x

Aplicación de la constante de equilibrio y cálculo del pH.....2 puntos

Entonces: $K_a = \frac{(0,00909 + x) \cdot x}{0,0818 - x}$; en primera aproximación podemos suponer que se puede hacer $0,00909 + x \approx$

$0,00909 M$ y que $0,0818 - x \approx 0,0818 M$. Operando en estas condiciones se obtiene que $x = 1,62 \cdot 10^{-4} M$.

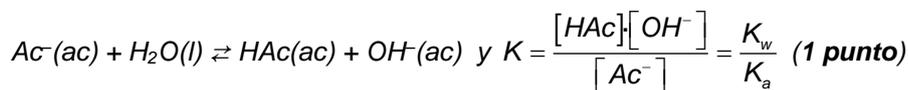
Si no se realiza la aproximación el resultado obtenido es $x = 1,59 \cdot 10^{-4} M$, valores significativamente similares.

Entonces, el pH será: $pH = -\log[H_3O^+] = 3,8$

Apartado f

Cálculo correcto de las concentraciones iniciales en el equilibrio y de las cantidades en el equilibrio2 puntos

Dada la estequiometría de la reacción y las cantidades añadidas se produce una neutralización completa con lo que el pH dependerá de la hidrólisis del anión acetato, según:



La cantidad inicial de acetato será: $[Ac^-]_o = \frac{50 \cdot 10^{-3} L \text{ dis} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 L \text{ dis}}}{(50 + 50) \cdot 10^{-3} L \text{ dis}} = 0,05 M$. (1 punto)

Aplicación de la constante de equilibrio y cálculo del pH.....2 puntos

Sustituyendo en la constante de equilibrio quedará: $\frac{K_w}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{0,05 - [OH^-]}$, (1 punto)

realizando la aproximación de que la cantidad en que ha reaccionado es muy pequeña y operando quedará: $[OH^-] = 5,3 \cdot 10^{-6} M$. El $pOH = 5,3$ y el $pH = 8,7$. (1 punto)