



Asturias – 2024

XXXVIII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS – 2024

1. Un globo deformable posee un volumen de 2,00 L a 30°C y 740 mm Hg. Se libera y asciende hasta una altura tal que la presión es de 620 mm Hg y 15°C. El volumen que posee entonces es:
- 1,58 L
 - 1,78 L
 - 2,27 L**
 - 2,54 L

Aplicando la ley de los gases:

$$V_2 = V_1 \times \frac{T_2}{T_1} \times \frac{p_1}{p_2}; V_2 = 2 \text{ L} \times \frac{(273,15 + 15) \text{ K}}{(273,15 + 30) \text{ K}} \times \frac{740 \text{ mm}}{620 \text{ mm}} = 2,27 \text{ L}$$

La respuesta correcta es la **opción c**

2. Un gas tiene una densidad 1,44 veces la del oxígeno cuando se miden en las mismas condiciones de presión y temperatura. El gas probablemente sea:
- CH₄
 - C₂H₆
 - NO₂**
 - SO₂

Puesto que la densidad es proporcional a la masa molar,

$$p \cdot V = \frac{a}{M} \cdot R \cdot T; d = \frac{a}{V} = \frac{p}{R \cdot T} \cdot M$$

la masa molar del gas problema será: $1,44 \times 32,0 = 46,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, que se corresponde con la masa del NO₂ [14,00 + (2×16) = 46].

La respuesta correcta es la **opción c**

3. Disponemos de dos recipientes rígidos de volúmenes **V** y **2V** a la misma temperatura e introducimos en ellos el mismo número de moléculas de un gas. Conectamos los dos recipientes de modo que el gas pueda circular libremente hasta que las presiones se igualan a la misma temperatura que la inicial. En este momento separamos los dos recipientes. Señale para este sistema la afirmación **FALSA**
- La presión inicial del recipiente pequeño es doble de la del grande
 - La presión una vez unidos los dos recipientes es 2/3 de la que poseía el recipiente de menor volumen
 - Una vez separados los dos recipientes, el número de moléculas del pequeño ha disminuido en 1/3
 - Una vez separados los dos recipientes, el número de moléculas del grande ha disminuido en 1/3**

La presión es directamente proporcional al número de partículas e inversamente proporcional al volumen, por lo tanto, si inicialmente, la presión del recipiente **V** es p_0 , la del recipiente **2V** será $\frac{1}{2} p_0$ ya que hay el mismo número de partículas en el doble de volumen, por lo tanto, la **opción a** es **cierta**.

Una vez unidos y para igualar las presiones, tenemos $2N$ partículas en un volumen **3V**, luego la presión será igual en ambos recipientes e igual a $p_{\text{unidos}} = \frac{2}{3} p_0$, luego la **opción b** es **cierta**

Para que la presión sea la misma en ambos recipientes cuando están unidos, el número de partículas en el de volumen $2V$ tiene que ser el doble que el de volumen V , luego el recipiente $2V$ tiene $4/3N$ partículas y el otro $2/3N$ partículas.

Cuando se separan conservarán el número de partículas luego han pasado desde las N iniciales del volumen V hasta $2/3N$, luego $1/3$ de las partículas pasaron del volumen V al $2V$ y la opción c es **cierta** y **falsa** la opción d

La respuesta correcta es la **opción d**

4. El ácido clorhídrico comercial se presenta como una disolución acuosa que contiene un 37 % en masa de ácido y tiene una densidad de $1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Para preparar 100 mL de una disolución acuosa de ácido 2,00 M se necesita:
- Tomar 16,6 mL de la disolución concentrada y añadir agua hasta que el volumen sea de 100 mL
 - Tomar 16,6 mL de la disolución concentrada y añadir 93,4 mL de agua
 - Tomar 6,1 mL de la disolución concentrada y añadir 93,9 mL de agua
 - Tomar 6,1 mL de la disolución concentrada y añadir agua hasta que el volumen sea de 100 mL

Hallaremos el volumen del ácido concentrado necesario.

$$100 \text{ mL dis. } 2M \times \frac{1 \text{ L dis } 2 M}{10^3 \text{ mL dis } 2 M} \times \frac{2 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L dis } 2 M} \times \frac{36,46 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g dis conc}}{37 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ mL dis. con}}{1,19 \text{ g}} = 16,6 \text{ mL dis}$$

Se necesitan 16,6 mL de la disolución concentrada y se debe añadir agua hasta que el volumen total sea de 100 mL.

La respuesta correcta es la **opción a**

5. Cuando reducimos 23,16 g de un óxido de hierro con carbono en exceso se obtiene hierro metálico y 8,80 g de CO_2 . La riqueza en hierro del óxido es:
- 37,3 %
 - 50,2 %
 - 61,9 %
 - 72,4 %

La reacción es $\text{FeO}_x + x/2 \text{ C} \rightarrow x/2 \text{ CO}_2 + \text{Fe}$ y se han obtenido $8,80 \text{ g}/44,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,20 \text{ mol CO}_2$. Como en la reacción interviene el mismo número de moles de carbono y de CO_2 , se han empleado 0,2 mol de C que equivalen a $0,2 \text{ mol} \times 12,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 2,40 \text{ g C}$.

El primer miembro de la reacción tiene una masa de 23,16 g óxido de hierro + 2,40 g C = 25,56 g y por la ley de la constancia de la masa, en los productos de reacción habrá 25,56 g reactivos - 8,80 g CO_2 = 16,76 g Fe con lo que la riqueza en hierro será:

$$\frac{16,76 \text{ g Fe}}{23,16 \text{ g óxido de Fe}} \times 100 = 72,4 \% \text{ Fe}$$

La respuesta correcta es la **opción d**

6. El nitrógeno y el oxígeno, cuando reaccionan en condiciones adecuadas, producen óxido de nitrógeno(IV). Si reaccionan 12 L de nitrógeno y 8 L de oxígeno, medidos a 25 °C y 1,3 atm, la mezcla final de gases después de la reacción, medidos en las mismas condiciones iniciales, es:
- 50,0 % de óxido de nitrógeno(IV) y 50,0 % de nitrógeno
 - 50,0 % de óxido de nitrógeno(IV) y 50,0 % de oxígeno
 - 75 % de óxido de nitrógeno(IV) y 25,0 % de nitrógeno
 - 100 % de óxido de nitrógeno(IV)

La reacción es $\frac{1}{2} N_2(g) + O_2(g) \rightarrow NO_2(g)$ y según la ley de los volúmenes de combinación la proporción en moles es la misma que la proporción en volumen, siempre que se midan todos los gases en las mismas condiciones.

Por lo tanto, con 8 L de O_2 reaccionan 4 L de nitrógeno y se forman 8 L de NO_2 . Al final de la reacción tendremos el exceso de nitrógeno ($12 L - 4 L = 8 L$) y 8 L de NO_2 , por lo que la proporción es de 50% de cada gas.

La respuesta correcta es la **opción a**

7. El número de iones presentes en 1,00 L de una disolución acuosa de sulfuro de sodio 0,5 M es:
- 5×10^{23}
 - 9×10^{23}
 - 15×10^{23}
 - 50×10^{23}

NOTA: No considere los iones procedentes de la autoionización del agua

Al ser una sal soluble $Na_2S \xrightarrow{H_2O} 2 Na^+(ac) + S^{2-}(ac)$, es decir 3 iones por cada molécula disuelta,

$$1,00 L \times \frac{0,5 \text{ mol } Na_2S}{1 L} \times \frac{3 \text{ mol iones}}{1 \text{ mol } Na_2S} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ iones}}{1 \text{ mol iones}} = 9,0 \times 10^{23} \text{ iones}$$

La respuesta correcta es la **opción b**

8. Un elemento que posee 30 protones en el núcleo, los números de oxidación más comunes pueden ser:
- 1
 - 2
 - 1 y 2
 - No se puede afirmar sin conocer el número de electrones de valencia

Si tiene 30 protones, $Z = 30$, se corresponde con la estructura electrónica $[Ar] 3d^{10}4s^2$, este átomo puede perder los dos electrones s dando un ion dipositivo estable.

La respuesta correcta es la **opción b**

9. Considere las siguientes combinaciones de números cuánticos para un electrón:
- I) (1,1,0, $-\frac{1}{2}$); II) (2,2,0, $+\frac{1}{2}$); III) (2,1,-1, $-\frac{1}{2}$); IV) (3,2,1, $+\frac{1}{2}$); V) (4, 0,0, $-\frac{1}{2}$)
- De ellas puede deducirse que:
- Son prohibidas la I y la II
 - El orden de energías de los electrones en esos niveles es $V > IV > III$
 - El electrón con la combinación V es un 4s
 - Las tres afirmaciones anteriores son ciertas

La **opción a** es cierta ya que para (I) con un $n = 1$, ℓ solo puede ser cero. Para (II), con $n = 2$, ℓ sólo toma los valores 0 y 1.

La **opción b** es cierta ya que el orden de esos electrones es para $n = 4$ (V), $n = 3$ (IV) y $n = 2$ (III) ya que a medida que aumenta n se sitúan en capas más lejanas al núcleo aumentando su energía.

La **opción c** es cierta ya que $n=4$ con $\ell = 0$ es un orbital 4s

Luego las tres afirmaciones son ciertas y la respuesta correcta es la **opción d**

10. Para las siguientes especies Ar ($Z = 18$), K^+ ($Z = 19$), Cl^- ($Z = 17$), el orden creciente de tamaños es
- Ar, K^+ , Cl^-
 - Cl^- , K^+ y Ar
 - K^+ , Ar y Cl^-**
 - Ar, Cl^- y K^+

Las tres especies son isoelectrónicas, el menor tamaño será el del ion cargado positivamente ya que al perder algún electrón, el resto soporta una fuerza nuclear efectiva mayor, los electrones son retenidos con más energía y disminuye su tamaño respecto al átomo neutro. El mayor tamaño corresponde a la especie negativa, ya que, al aumentar el número de electrones, cada uno de ellos (sobremanera el más externo) soporta una carga nuclear efectiva menor y aumenta su tamaño respecto al átomo neutro. El orden sería K^+ , Ar y Cl^-

La respuesta correcta es la opción c

11. La sustancia que en disolución acuosa 0,1 M presenta menor conductividad eléctrica es:
- C_2H_5OH**
 - CH_3COOH
 - $NaHSO_4$
 - NH_4F

Las sustancias NH_4F y $NaHSO_4$ en disolución acuosa se disocian completamente en sus iones (NH_4^+ y F^- ; Na^+ y HSO_4^-). El ácido etanoico, CH_3COOH , es un ácido débil que se disocia parcialmente en iones (CH_3COO^- y H^+). El etanol, tiene características ácidas muy débiles por lo que la disociación será casi despreciable. Será el que menor conductividad tenga en disolución acuosa.

La respuesta correcta es la opción a

12. Para los elementos cuyos electrones de valencia son [A]: $ns^2 np^3$, [B]: ns^2 y [C]: $ns^2 np^5$
- El enlace predominante en el compuesto AB tiene naturaleza covalente
 - Dos átomos de [B] se pueden unir mediante un enlace covalente doble
 - La unión química de [B] con [C] forma un compuesto de fórmula BC_2**
 - Dos de ellos tiene características metálicas intensas

A es un elemento no metálico del grupo 15 (del nitrógeno), B es un metal alcalinotérreo, y C es un halógeno.

Opción a: Falsa. La unión de A y B será iónica, B_3A_2

Opción b: Falsa. B, al ser un metal, formaría enlaces metálicos

Opción c: Cierto. Forman una sustancia iónica a través de los iones B^{2+} y C^- , de fórmula BC_2

Opción d: Falso. Sólo el B tiene propiedades metálicas, A y C son no metales

La respuesta correcta es la opción c

13. De las sustancias: MgO , $NaCl$, OCl_2 , Na_2O , el orden de punto de fusión creciente es:
- MgO , $NaCl$, OCl_2 , Na_2O
 - OCl_2 , $NaCl$, Na_2O , MgO**
 - OCl_2 , $NaCl$, MgO , Na_2O
 - $NaCl$, MgO , OCl_2 , Na_2O

El OCl_2 será el que tenga el punto de fusión menor ya que tiene enlaces covalentes, y los demás son iónicos: El punto de fusión depende de la energía de red del compuesto, que, a su vez, depende de las cargas de los iones, en el caso del NaCl son $+1, -1$; en el caso del Na_2O , son $+1, -2$; y, en el caso del MgO es $2, -2$, luego será en orden creciente $\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{O}, \text{MgO}$.

*La respuesta correcta es la **opción b***

14. A partir de los siguientes datos de entalpía estándar a 298,15 K:

Entalpía de formación del $\text{HCl}(\text{g})$: $\Delta_f H^\circ [\text{HCl}(\text{g})] = -92,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

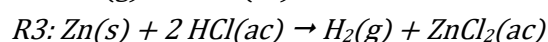
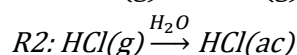
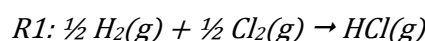
Entalpía de disolución del $\text{HCl}(\text{g})$: $\Delta_{\text{sol}} H^\circ [\text{HCl}(\text{ac})] = -74,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Entalpía de reacción de $\text{Zn}(\text{s})$ con $\text{HCl}(\text{ac})$: $\Delta_r H^\circ = -150,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

La entalpía del proceso $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnCl}_2(\text{ac})$ es:

- a. $-484,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- b. $-167,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- c. $-90,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d. $-22,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Las reacciones son:



La reacción buscada $R = R3 + 2 \times (R1) + 2 \times (R2)$, luego, aplicando la ley de Hess se cumplirá:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ [R3] + 2 \times \Delta_f H^\circ [\text{HCl}(\text{g})] + 2 \times \Delta_{\text{sol}} H^\circ [\text{HCl}(\text{ac})]$$

$$\Delta_r H^\circ = -150,02 + 2 \times (-92,3 - 74,84) = -484,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

*La respuesta correcta es la **opción a***

15. En un calorímetro de paredes rígidas introducimos un gas bajo una presión de 1,5 atm y a 60 °C. Calentamos el sistema hasta una temperatura de 120 °C suministrándole calor desde el exterior. Entonces

- a. La presión aumenta y el sistema realiza un trabajo no nulo
- b. La presión se duplica y la energía interna disminuye
- c. El trabajo que realiza el sistema aumenta y la energía interna también
- d. **El sistema aumenta la energía interna a expensas del calor suministrado**

Las opciones (a) y (c) son falsas, al ser de paredes rígidas el volumen no varía y el trabajo será nulo. Por otra parte, al aumentar la temperatura, la energía cinética de las moléculas aumenta por lo que aumenta la energía interna, además al ser a volumen constante la presión aumentará también.

*La respuesta correcta es la **opción d***

16. El proceso $\text{MgCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{MgO}(\text{s})$, $\Delta_r H^\circ = +100,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- a. Es espontáneo a cualquier temperatura
- b. No es espontáneo a cualquier temperatura
- c. **Es más espontáneo cuanto mayor es la temperatura**
- d. Es más espontáneo cuando menor es la temperatura

Debe tenerse en cuenta que $\Delta_r S > 0$, ya que se forma un gas a expensas de un sólido y que $\Delta_r H > 0$. Como la espontaneidad viene dada por $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$, un aumento de la temperatura hará que la reacción sea más espontánea.

La respuesta correcta es la opción c

17. La reacción $C_3H_7I + Cl^- \rightarrow C_3H_7Cl + I^-$ ocurre en presencia de un disolvente polar como el CH_3OH mediante el mecanismo:

Etapa 1: $C_3H_7I \rightarrow C_3H_7^+ + I^-$ (lenta)

Etapa 2: $C_3H_7^+ + Cl^- \rightarrow C_3H_7Cl$ (rápida)

La especie intermedia de la reacción es:

- a. CH_3OH
- b. $C_3H_7^+$
- c. I^-
- d. Cl^-

El intermedio de reacción es una especie química, habitualmente de baja estabilidad, que aparece y posteriormente desaparece como parte de un mecanismo de reacción. El único que cumple con esta definición es la especie $C_3H_7^+$

La respuesta correcta es la opción b

18. Para la reacción $2 NO(g) + 2 H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(g)$ a $1280\text{ }^\circ\text{C}$ se han obtenido los datos de velocidad inicial recogidos en la tabla. Para esta reacción, la expresión de la ley de velocidad de reacción es:

$[NO(g)]_{\text{inicial}} (M)$	$[H_2(g)]_{\text{inicial}} (M)$	$v (M \cdot s^{-1})$
0,0050	0,020	$1,25 \times 10^5$
0,0100	0,020	$5,01 \times 10^5$
0,0100	0,040	$9,98 \times 10^5$

- a. $1,25 \times 10^{11} \times [NO] \times [H_2]$
- b. $1,25 \times 10^{11} \times [NO]^2 \times [H_2]$
- c. $2,5 \times 10^{11} \times [NO] \times [H_2]$
- d. $2,5 \times 10^{11} \times [NO]^2 \times [H_2]$

Debemos hallar en primer lugar el orden de reacción. Al duplicar la concentración de NO con la de hidrógeno constante, la velocidad se cuadruplica, luego el orden de reacción respecto a NO es 2.

De otro modo:

$$\frac{5,01 \times 10^5}{1,25 \times 10^5} = \frac{k \cdot (0,0100)^\alpha \cdot (0,020)^\beta}{k \cdot (0,0050)^\alpha \cdot (0,020)^\beta}; 4 = 2^\alpha; \alpha = 2$$

Ahora, manteniendo constante la concentración de NO, al duplicar la concentración de hidrógeno, la velocidad se duplica, luego el orden de reacción es 1

De otro modo

$$\frac{9,98 \times 10^5}{5,01 \times 10^5} = \frac{k \cdot (0,0100)^2 \cdot (0,040)^\beta}{k \cdot (0,0100)^2 \cdot (0,020)^\beta}; 2 = 2^\beta; \beta = 1$$

La ley de velocidad será $v = k \times [NO]^2 \times [H_2]$

Ahora debemos hallar la constante de velocidad, sustituyendo en cualquiera de las experiencias:

$$k = \frac{5,01 \times 10^5 (M \cdot s^{-1})}{[0,010]^2 M^2 \cdot [0,020] M} = 2,51 \times 10^{11} M^{-2} s^{-1}$$

La respuesta correcta es la opción d

19. Una reacción tiene una $\Delta_r H = -350\text{ kJ}$ y la energía de activación de la reacción directa es de 150 kJ . La energía de activación de la reacción inversa será:
- a. 150 kJ
 - b. 200 kJ

- c. 350 kJ
d. 500 kJ

Como la entalpía de reacción es la diferencia entre las energías de activación de las reacciones directa e inversa, se cumplirá $\Delta_r H = E_{a\text{dir}} - E_{a\text{inv}}$ con lo que $E_{a\text{inv}} = -\Delta H + E_{a\text{dir}} = -(-350) + 150 = 500 \text{ kJ}$
La respuesta correcta es la **opción d**

20. Se introduce $\text{COCl}_2(\text{g})$ en un recipiente vacío a una presión p_0 . A una temperatura constante T se disocia según el equilibrio: $2 \text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{grafito}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$. Si la presión parcial de dióxido de carbono en el equilibrio es p, la expresión de la constante de equilibrio es:

- a. $Kp = \frac{4p^3}{(p_0 - p)^2}$
b. $Kp = \frac{4p^3}{(p_0 - 2p)^2}$
c. $Kp = \frac{2p^3}{(p_0 - p)^2}$
d. $Kp = \frac{2p^4}{(p_0 - 2p)^2}$

En el equilibrio, el carbono no influye en la constante ya que es un sólido. La constante K_c en esas condiciones, puede expresarse como:

$$K_c = \frac{x \cdot (2x)^2}{(n_0 - 2x)^2}$$

	$\text{COCl}_2(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$
n_{ini}	n_0	--	--
n_{reac}	$2x$	x	$2x$
n_{eq}	$n_0 - 2x$	x	$2x$

donde n_0 son los moles iniciales y x los moles que han reaccionado.

Por analogía podemos suponer que la expresión correcta es la **opción b**.

Solución correcta:

De los datos disponibles podemos calcular los moles iniciales y los de CO_2 en el equilibrio:

$$n_0 = \frac{p_0 \cdot V}{RT}; x = \frac{p \cdot V}{RT}$$

Las presiones parciales de cada gas serán:

$$p_{\text{COCl}_2} = \frac{RT}{V} (n_0 - 2x) = \frac{RT}{V} \cdot \left(p_0 \frac{V}{RT} - 2p \frac{V}{RT} \right); p_{\text{CO}_2} = p; p_{\text{Cl}_2} = \frac{RT}{V} 2x = \frac{RT}{V} \cdot 2p \frac{V}{RT}$$

Sustituyendo en K_p y operando:

$$Kp = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{COCl}_2}^2} = \frac{4p^3}{(p_0 - 2p)^2}$$

21. Sea la reacción no ajustada $\text{CS}_2(\ell) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ con $\Delta_r H^\circ = -215 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Si la reacción que representa esta ecuación la realizamos en un recipiente cerrado de modo que se alcance un equilibrio entre las especies implicadas, podemos conseguir optimizar el rendimiento del proceso si:

- a. Aumentamos la presión de O_2 y disminuimos la temperatura
b. Aumentamos la temperatura
c. Introducimos un catalizador
d. Aumentamos la temperatura y retiramos $\text{O}_2(\text{g})$

La ecuación ajustada es $\text{CS}_2(\ell) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ con lo que no hay variación en el número de moles en fase gas ($\Delta n_T(\text{g}) = 0$). Por tanto, la variación en la presión total o la variación de volumen no influye en la posición del equilibrio.

Si disminuimos la temperatura, al ser una reacción exotérmica, el equilibrio se desplaza en el sentido de aumentarla, hacia los productos, aumenta el rendimiento. Si se aumenta la temperatura el efecto es el contrario.

La opción (a) es correcta ya que, al aumentar la presión de oxígeno se aumenta la concentración luego el sistema se desplaza hacia la formación de productos para disminuir este aumento. Además, la disminución de temperatura desplaza el equilibrio en sentido exotérmico, hacia la formación de productos.

La opción (b) se descarta ya que supone el aumento de temperatura.

La opción (c) se descarta ya que un catalizador solo influye en la velocidad de reacción no el punto final de la misma.

La opción (d) se descarta ya que al retirar O_2 , el sistema quiere generarlo desplazándose hacia los reactivos. Además, al aumentar la temperatura el sistema se desplaza en sentido endotérmico, es decir, hacia los reactivos

*La respuesta correcta es la **opción a***

22. Se pretende estudiar el equilibrio $Ag_2CO_3(s) \rightleftharpoons Ag_2O(s) + CO_2(g)$, Con $K_p(120\text{ }^\circ\text{C}) = 9,5 \times 10^{-3}$. Para ello, en un matraz rígido de 5,00 L se introducen 0,50 moles de $Ag_2CO_3(s)$ y $CO_2(g)$ hasta que la presión es de 0,20 atm. Indique la afirmación correcta:

- No se alcanzará nunca el equilibrio**
- Parte del carbonato se descompondrá para generar Ag_2O
- Se descompondrá todo el carbonato
- La presión del sistema aumentará.

Dado que $K_p = p_{CO_2}$, la presión de CO_2 en equilibrio con los dos sólidos es $9,5 \times 10^{-3}$ atm. Si introducimos CO_2 a 0,20 atm, al ser esta mayor que la de equilibrio, el sistema evolucionaría hacia la formación de reactivos, pero al carecer de Ag_2O no podrá ocurrir y no establecerá equilibrio alguno.

*La respuesta correcta es la **opción a***

23. Valoramos con una disolución acuosa 0,01 M de hidróxido de sodio volúmenes iguales de dos disoluciones acuosas 0,01 M de ácido clorhídrico y de ácido acético, HCH_3COO . Es correcto decir que:

$$K_a(HCH_3COO) = 1,8 \times 10^{-5}$$

- El pH inicial de las dos disoluciones ácidas es el mismo
- El pH en el punto de equivalencia es el mismo
- El pH en el punto de equivalencia es mayor en el ácido fuerte
- El pH en el punto de equivalencia es menor en el ácido fuerte**

Opción a: Falsa, el ácido débil está parcialmente dissociado con lo que las concentraciones iniciales de iones oxonio no son iguales.

Opción b: Falsa, en el punto de equivalencia (punto en el cual las cantidades de hidróxido y de ácido son iguales, en el caso del ácido débil, se produce la hidrólisis del acetato, con lo que el pH no es neutro sino básico.

Opción c: Falso. Comentario de la opción b

Opción d: Cierto. Comentario de la opción b

*La respuesta correcta es la **opción d***

24. Indique el ácido que tiene una base conjugada más fuerte

- Ácido fórmico ($K_a = 1,8 \times 10^{-4}$)

- b. Ácido fluorhídrico ($K_a = 6,8 \times 10^{-4}$)
- c. **Ácido acético ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$)**
- d. Ácido propanoico ($K_a = 5,5 \times 10^{-5}$)

La base conjugada más fuerte será la correspondiente al ácido más débil, que es el ácido acético.

*La respuesta correcta es la **opción c***

25. Disponemos de disoluciones acuosas 0,1 M de amoníaco, cloruro de amonio e hidracina (N_2H_4). El orden creciente de pH de las disoluciones es:

$$K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}; K_b(N_2H_4) = 1,3 \times 10^{-6}$$

- a. NH_3 , NH_4Cl , N_2H_4
- b. NH_3 , N_2H_4 , NH_4Cl
- c. **NH_4Cl , N_2H_4 , NH_3**
- d. N_2H_4 , NH_4Cl , N_2H_4

Dados los valores de las constantes de basicidad para el amoníaco y la hidracina, es más básico el amoníaco, luego tendrá el pH más alto. Por otra parte, en la disolución de cloruro de amonio, el catión amonio tiene hidrólisis ácida luego tendrá un pH ácido, el orden será: cloruro de amonio, hidracina, amoníaco.

*La respuesta correcta es la **opción c***

26. Disponemos de 1,00 L de una disolución acuosa saturada de clorato de potasio ($K_{ps} = 1,05 \times 10^{-2}$) y por evaporación reducimos el volumen a 100 mL. Si la temperatura de las dos disoluciones es la misma, entonces:

- a. La disolución se convierte en sobresaturada
- b. La disolución contiene disuelto 1,2 g de soluto
- c. **Han precipitado 12,7 g de soluto**
- d. Las tres afirmaciones anteriores son **CIERTAS**

Si la disolución está saturada, la cantidad de clorato de potasio que está disuelto es:

$KClO_4(s) \rightleftharpoons KClO_4(ac) \rightarrow K^+(ac) + ClO_4^-(ac)$. Si llamamos s a la solubilidad

$$K_{ps} = [K^+] \times [ClO_4^-] = s^2; s = \sqrt{K_{ps}} = 0,102 \text{ M}$$

$$1 \text{ L dis} \times \frac{0,102 \text{ mol}}{1 \text{ L dis}} \times \frac{138,55 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 14,13 \text{ g}$$

Si el volumen disminuye la disolución sigue siendo saturada (falsa la opción a)

En 100 mL (10 veces menos) habrá diez veces menos soluto: 1,413 g (falsa la opción b), luego habrán precipitado la cantidad de $14,13 - 1,41 = 12,72 \text{ g}$.

*La respuesta correcta es la **opción c***

27. La solubilidad molar del fluoruro de escandio(III) a 25 °C es $6,8 \times 10^{-7} \text{ M}$. La constante del producto de solubilidad en agua de esta sustancia a 25 °C es:

- a. $4,6 \times 10^{-13}$
- b. $3,2 \times 10^{-19}$
- c. **$5,8 \times 10^{-24}$**
- d. $2,1 \times 10^{-25}$

El equilibrio de solubilidad es $ScF_3(s) \rightleftharpoons ScF_3(ac) \rightarrow Sc^{3+}(ac) + 3 F^-(ac)$. Si llamamos a la solubilidad molar s , $K_{ps} = [Sc^{3+}][F^-]^3 = s \times (3s)^3 = 27s^4 = 27 \times [6,8 \times 10^{-7}]^4 = 5,8 \times 10^{-24}$

La respuesta correcta es la **opción c**

28. Si añadimos gota a gota una disolución que contiene iones Ca^{2+} sobre una disolución saturada de fluoruro de bario,

$$K_{ps}[BaF_2] = 1,84 \times 10^{-7}; K_{ps}[CaF_2] = 3,45 \times 10^{-11}$$

- Precipitará fluoruro de calcio y se mantendrá constante la cantidad de fluoruro de bario precipitado
- Precipitará fluoruro de calcio disolviéndose parte del precipitado de fluoruro de bario
- No precipitará el fluoruro de calcio ya que la disolución está saturada en fluoruro de bario
- Dependerá de las concentraciones de Ca^{2+} en la disolución añadida

En la disolución saturada de fluoruro de bario hay iones F^- presentes. Al añadir la disolución que contiene iones Ca^{2+} , se formará un precipitado de fluoruro de calcio (es más insoluble que el fluoruro de bario) por lo que parte del precipitado de fluoruro de bario tiene que disolverse para procurar los iones F^- necesarios.

La respuesta correcta es la **opción b**

29. Los compuestos C_3H_8 , CH_3CH_2OH y CH_3OCH_3 tienen una masa molar similar, sin embargo, algunas de sus propiedades son notablemente diferentes. El orden de temperatura de ebullición creciente será:

- CH_3CH_2OH ; CH_3OCH_3 ; C_3H_8
- C_3H_8 , CH_3OCH_3 , CH_3CH_2OH
- C_3H_8 , CH_3CH_2OH ; CH_3OCH_3
- CH_3OCH_3 , C_3H_8 , CH_3CH_2OH

La temperatura de ebullición más elevada será la de la sustancia que presente interacciones intermoleculares más intensas. Esto ocurre con el alcohol ya que puede formar enlaces de hidrógeno, las más intensas. En el éter las interacciones intermoleculares son del tipo dipolo-dipolo, mientras que en el propano son de naturaleza dipolo inducido-dipolo inducido, más débiles que las anteriores. En la bibliografía se referencian, propano: $-42^\circ C$, éter: $34,6^\circ C$, alcohol: $78^\circ C$.

La respuesta correcta es la **opción b**

30. La sustancia que tiene enantiómeros es

- 3-metil-pentano
- 2-metil-pentano
- 3-metil-1-butanol
- 2-metil-1-butanol

Para que exista un enantiómero el compuesto debe tener un carbono asimétrico, el único que tiene este carbono es el 2-metil-1-butanol

$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_3$	$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-OH$
3-metil-pentano	2-metil-pentano	3-metil-1-butanol	2-metil-1-butanol

La respuesta correcta es la **opción d**



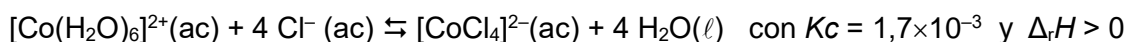
XXXVIII OLIMPIADA QUÍMICA ASTURIAS – 2024

Asturias – 2024

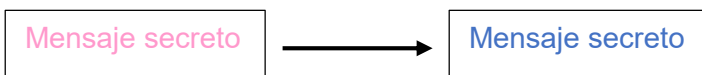
PROBLEMA 1

Una de las aplicaciones del equilibrio químico es la aparición de un mensaje oculto escrito previamente con “tinta invisible”. Una de las muchas tintas de este tipo está basada en la diferencia de coloración de una sal de cobalto(II).

Si disolvemos en agua cloruro de cobalto(II), la disolución tiene un color rosa claro debido a la existencia en disolución de iones $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Este ion, en presencia de iones cloruro forma el ion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, que tiene color azul, según la ecuación química



Si escribimos un texto en un papel con la disolución acuosa rosa pálida prácticamente no se ve, pero, haciendo ciertas manipulaciones, se puede revelar el mensaje por aparición del color azul



Indique y justifique las observaciones que cabría esperar:

- (4 puntos)** Si mojamos el papel con el “mensaje secreto” con una disolución acuosa de NaCl concentrado
- (4 puntos)** Si el papel del apartado A lo sumergimos en un volumen V de agua destilada
- (4 puntos)** Si se calienta el papel en una estufa o llama y, a continuación, se enfría
- (8 puntos)** Disponemos de 500 mL de una disolución acuosa de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 0,200 M y sobre ella añadimos otros 500 mL de una disolución acuosa de cloruro de sodio 2,00 M (suponga que los volúmenes son aditivos). En este caso, calcule la concentración de los iones $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{ac})$ y $[\text{CoCl}_4]^{2-}(\text{ac})$ en el equilibrio. Para la resolución haga las aproximaciones pertinentes justificando su aplicación.

Las tres primeras cuestiones se resuelven por aplicación del principio de Le Chatelier.

El cociente de reacción es:

$$Q = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] \times [\text{Cl}^-]^4}$$

- Al añadir iones $\text{Cl}^-(\text{ac})$ procedentes del lavado con la disolución de NaCl, el cociente de reacción disminuye con lo que, para alcanzar un nuevo estado de equilibrio, la reacción tiene que desplazarse hacia la formación de productos, con lo que aparecerá el mensaje en color azul. **(4 puntos)***
- Al añadir agua, aumenta el volumen por lo que las concentraciones disminuyen y como la concentración del ion cloruro está elevada a la cuarta potencia disminuye en mayor cuantía con lo que el cociente de reacción es mayor que la constante de equilibrio. En consecuencia, la reacción se desplaza hacia la formación de los reactivos para que Q se haga menor. En consecuencia, se forma $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y Cl^- acuosos y el mensaje desaparece.*

ALTERNATIVA: El agua es un reactivo que participa en la reacción (no es una disolución acuosa) por lo que, de acuerdo con el principio de Le Chatelier-Braun, al aumentar su concentración el sistema evoluciona hacia un nuevo estado de equilibrio en el sentido de la formación de los reactivos $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y Cl^- acuosos y el mensaje adopta color rosa (desaparece). (4 puntos)

C. Al ser la reacción endotérmica si se aumenta la temperatura el equilibrio se desplaza en ese sentido para contrarrestar este aumento, luego se desplazará hacia la formación de productos de reacción revelando el mensaje en azul. Si a continuación se enfría el equilibrio se desplaza en sentido exotérmico con lo que se desplazará hacia la formación de reactivos y el mensaje toma el color rosa.

(4 puntos)

D. Las concentraciones de los iones indicados después de añadir la disolución del ion Cl^- serán la mitad de las indicadas ya que le volumen se hace doble. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = 0,100 \text{ M}$ y $[\text{Cl}^-] = 1,00 \text{ M}$. (2 puntos)
Si la reacción tiene lugar en una extensión x , al ser el volumen total de 1,000 L, las concentraciones en el equilibrio son: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}] = (0,100 - x) \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = (1,00 - 4x) \text{ M}$ y $[\text{CoCl}_4^{2-}] = x \text{ M}$.

Sustituyendo estos valores en la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{CoCl}_4^{2-}]_{eq}}{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}]_{eq} \times [\text{Cl}^-]_{eq}^4}; K = \frac{x}{(0,100 - x) \times (1,00 - 4x)^4}$$

(4 puntos)

Lo que nos daría una ecuación de quinto grado que, resuelta nos da $x = 1,693 \times 10^{-3} \text{ M}$. Pero, si tenemos en cuenta que la constante es pequeña podemos aproximar $1,00 - 4x \approx 1,00$, con lo que queda una ecuación de primer grado que resuelta genera un valor de $x = 1,697 \times 10^{-3} \text{ M}$ con una discrepancia sobre la solución exacta del 0,24 %

(2 puntos)

PROBLEMA 2

El estaño puede existir como dos alótropos estables: β -estaño o estaño blanco, que es metálico, y α -estaño o estaño gris, que es un no metal. La conversión de una forma a la otra ocurre a una temperatura crítica T_c , por encima de esta temperatura la forma estable es la "beta" y por debajo la "alfa". La conversión de la forma metálica a la forma pulverulenta no metálica es conocida como plaga del estaño o enfermedad del estaño, en parte porque el cambio en la densidad que acompaña a la transformación puede hacer que se formen "verrugas" en la superficie.

Se ha sugerido que la plaga del estaño es la causa de la desintegración de los tubos de los órganos de las iglesias en ciertos climas fríos, así como una de las causas de la derrota de Napoleón en Rusia al perder los soldados los botones de chaquetas y uniformes que eran de estaño.

Por otra parte, el estaño tiene la peculiaridad de que, a diferencia de otros metales, cuando se hace reaccionar con una disolución de ácido nítrico, no se produce el nitrato sino óxido de estaño(IV) además de óxido de nitrógeno(II) y agua.

Para la transición $\beta\text{-Sn} \rightleftharpoons \alpha\text{-Sn}$

A. (5 puntos) Calcule la variación de entalpía estándar y la variación de entropía estándar

B. (5 puntos) Estudie la espontaneidad del proceso a 25 °C. Calcule la temperatura de transición y determine el rango de temperaturas en el que es estable el estaño blanco.

C. (5 puntos) Calcule el porcentaje de aumento de volumen a medida que el estaño blanco se convierte en estaño gris.

	$\Delta_f H^\circ$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Densidad ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
$\beta\text{-Sn}$	0	51,4	$7,31 \times 10^3$
$\alpha\text{-Sn}$	-2,09	44,1	$5,75 \times 10^3$

D. (5 puntos) Si hacemos reaccionar 20,00 g de metal con 100 mL de una disolución acuosa de ácido nítrico 1,00 M, calcule la cantidad de óxido de estaño(IV) que obtendremos

Nota: Los datos termodinámicos están tabulados para una temperatura de 298,15 K

A. Aplicaremos la ley de Hess al proceso descrito

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ[\alpha\text{-Sn}] - \Delta_r H^\circ[\beta\text{-Sn}] = -2,09 - 0 = -2,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ[\alpha\text{-Sn}] - S^\circ[\beta\text{-Sn}] = 44,1 - 51,4 = -7,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (5 \text{ puntos})$$

B. Estudiaremos la espontaneidad según la energía de Gibbs $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$

$$\Delta_r G^\circ_{298,15 \text{ K}} = -2,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \times (-7,3 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = 0,086 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \text{ luego a } 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ el proceso no es espontáneo y es estable la forma "beta"}. \quad (2 \text{ puntos})$$

La temperatura de transición ocurrirá cuando $\Delta_r G^\circ = 0$;

$$-2,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - T_c \times (-7,3 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}) = 0, \text{ con lo que operando } T_c = 286,3 \text{ K} = 13,3 \text{ }^\circ\text{C}$$

(2 puntos)

Dados los signos de las variaciones de entropía y entalpía, además de la temperatura de transición, por debajo esta temperatura es estable la forma "alfa" y por encima la forma "beta" (1 punto)

C. Si tomamos la masa de un mol, podremos hallar el volumen que ocupa:

$$\alpha - \text{Sn}: 118,71 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \times \frac{1 \text{ m}^3}{5,75 \times 10^3 \text{ kg}} = 2,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\beta - \text{Sn}: 118,71 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \times \frac{1 \text{ m}^3}{7,31 \times 10^3 \text{ kg}} = 1,62 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

(2 puntos)

Luego ocupa más volumen la forma "alfa" que la "beta"; la proporción en que aumenta el volumen es:

$$\frac{2,06 \times 10^{-5} \text{ m}^3 - 1,62 \times 10^{-5} \text{ m}^3}{1,62 \times 10^{-5} \text{ m}^3} \times 100 = 27,2 \%$$

(2 puntos)

La forma "alfa" es un 27,2% más voluminosa que la "beta"

(1 punto)

D. La reacción igualada es $3 \text{ Sn}(s) + 4 \text{ HNO}_3(ac) \rightarrow 3 \text{ SnO}_2(s) + 4 \text{ NO}(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(l)$. (2 puntos)

En la reacción disponemos de:

$$20,00 \text{ g Sn} \times \frac{1 \text{ mol Sn}}{118,71 \text{ g}} = 0,168 \text{ mol}; 0,1 \text{ L dis} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{1 \text{ L dis}} = 0,1 \text{ mol HNO}_3$$

(1 punto)

Dada la estequiometría de la reacción, el reactivo limitante es el HNO_3 ya que:

$$\left[\frac{0,168 \text{ mol Sn}}{0,1 \text{ mol HNO}_3} \right]_{\text{reacc}} = 1,68; \left[\frac{3 \text{ mol Sn}}{4 \text{ mol HNO}_3} \right]_{\text{esteq}} = 0,75$$

(1 punto)

Realizando los cálculos con el reactivo limitante:

$$0,1 \text{ mol HNO}_3 \times \frac{3 \text{ mol Sn}}{4 \text{ mol HNO}_3} \times \frac{3 \text{ mol SnO}_2}{3 \text{ mol Sn}} \times \frac{150,71 \text{ g SnO}_2}{1 \text{ mol SnO}_2} = 11,30 \text{ g SnO}_2$$

(1 punto)

PROBLEMA 3

La dolomita es un mineral de carbonato de calcio y de magnesio que, en la naturaleza, se forma por intercambio iónico del calcio por el magnesio en la roca caliza. Debe su nombre al geólogo francés Déodato Gratet de Dolomie (1791) y es muy abundante en los Alpes Dolomitas en el Norte de Italia.

Se puede suponer que la composición es $Mg_xCa_{1-x}CO_3$, donde x es un número comprendido entre cero y uno.

Para determinar el valor de x disponemos de 9,660 g de dolomita que calcinamos hasta que se forman los óxidos de calcio y de magnesio liberándose dióxido de carbono. Después de la calcinación se han obtenido 4,840 g de la mezcla de óxidos.

- A. (2 puntos) Escriba la reacción de descomposición descrita
- B. (4 puntos) Calcule la composición de esta dolomita

Podría determinarse la fórmula por otro procedimiento. Se ataca una muestra de dolomita con una disolución 1 M de ácido clorhídrico en exceso y se valora el exceso de ácido con hidróxido de sodio.

En una experiencia se han atacado 5,000 g de dolomita pura con 150 mL de una disolución de ácido clorhídrico 1,000 M; se espera a que finalice el desprendimiento gaseoso y se calienta con agitación para eliminar todo el dióxido de carbono formado. A continuación, se valora el exceso de ácido añadido con hidróxido de sodio 2,000 M, necesitando 18,3 mL de la disolución para llegar al punto de equivalencia.

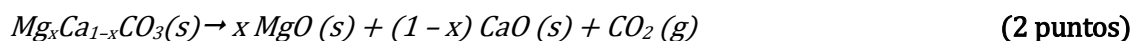
- C. (2 puntos) Escriba la reacción de ataque del ácido clorhídrico a la dolomita
- D. (4 puntos) Calcule la fórmula de la dolomita

A la disolución de cloruros de la experiencia anterior añadimos gota a gota una disolución de fosfato de sodio con el objeto de precipitar los fosfatos de calcio y de magnesio

- E. (2 puntos) Indique, razonadamente, el fosfato que precipitará primero.
- F. (6 puntos) Calcule la concentración del ion que precipita primero cuando comienza a precipitar el otro. (Si no ha podido hallar la fórmula pedida, puede suponer que es $Mg_{0,75}Ca_{0,25}CO_3$)

$$K_{ps} [Mg_3(PO_4)_2] = 1,04 \times 10^{-24}; K_{ps} [Ca_3(PO_4)_2] = 2,07 \times 10^{-33}$$

A. La reacción es:



B. La masa de CO_2 liberada es $9,660 \text{ g} - 4,840 \text{ g} = 4,820 \text{ g}$

Los moles de CO_2 son:

$$4,820 \text{ g } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } CO_2}{44,01 \text{ g } CO_2} = 0,1095 \text{ mol } CO_2 \quad (1 \text{ punto})$$

y como en la reacción escrita reacciona mol a mol:

$$0,110 \text{ mol } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3}{1 \text{ mol } CO_2} = 0,1095 \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3 \quad (1 \text{ punto})$$

Por otra parte, la masa molar de $Mg_xCa_{1-x}CO_3$ es: $60,01 + 40,08 + x \cdot (24,31 - 40,08) \text{ g} = 100,09 - x \cdot 15,77 \text{ g/mol}$

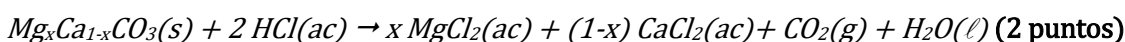
Con lo que:

$$0,1095 \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3 = 9,66 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{(100,09 - x \cdot 15,77) \text{ g}}$$

Resolviendo la ecuación $x = 0,753$ (1 punto)

La composición pedida es: $Mg_{0,753}Ca_{0,247}CO_3$ (1 punto)

C. La reacción es:



D. La cantidad de HCl añadida es:

$$150 \text{ mL dis HCl} \times \frac{1,000 \text{ mol HCl}}{10^3 \text{ mL dis}} = 150 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

La cantidad de HCl en exceso será (según la reacción $HCl(ac) + NaOH(ac) \rightarrow NaCl(ac) + H_2O(l)$):

$$18,3 \text{ mL dis NaOH} \times \frac{2,000 \text{ mol NaOH}}{10^3 \text{ mL dis}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ mol NaOH}} = 36,6 \times 10^{-3} \text{ mol HCl}$$

Luego, la cantidad de HCl que reacción es: $150 \times 10^{-3} \text{ mol} - 36,6 \times 10^{-3} \text{ mol} = 113,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(1 punto)

Entonces, de acuerdo con la reacción, el número de moles de dolomita será:

$$113,4 \times 10^{-3} \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3}{2 \text{ mol HCl}} = 56,7 \times 10^{-3} \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3$$

(1 punto)

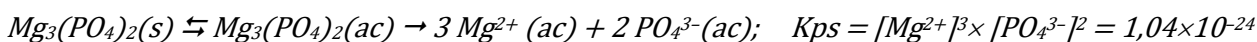
Procediendo como en el apartado (B):

$$56,7 \times 10^{-3} \text{ mol } Mg_xCa_{1-x}CO_3 = 5,000 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{(100,09 - x \cdot 15,77) \text{ g}}$$

(1 punto)

Operando se halla $x = 0,755$, valor notablemente similar al apartado anterior con lo que la fórmula de la dolomita es $Mg_{0,755}Ca_{0,245}CO_3$ (1 punto)

E. Los equilibrios de disolución de los precipitados formados son:



(1 punto)

Al ser menor el producto de solubilidad del fosfato de calcio, este será el primero en precipitar

(1 punto)

F. La masa molar de la dolomita $Mg_{0,755}Ca_{0,245}CO_3$ es

$$M = (0,755 \times 24,31) + (0,245 \times 40,08) + (12,01) + (3 \times 16) = 88,18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La disolución que contiene los cloruros tiene una concentración en calcio(II) y magnesio(II) según

Cantidad de magnesio:

$$5,00 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol dolomita}}{88,18 \text{ g}} \times \frac{0,755 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol dolomita}} = 4,28 \times 10^{-2} \text{ mol Mg}$$

Cantidad de calcio:

$$5,00 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol dolomita}}{88,18 \text{ g}} \times \frac{0,245 \text{ mol Mg}}{1 \text{ mol dolomita}} = 1,39 \times 10^{-2} \text{ mol Ca}$$

Volumen total: $150 \text{ mL} + 18,3 \text{ mL} = 168,3 \text{ mL}$

Concentración de magnesio inicial:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{4,28 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,1683 \text{ L}} = 0,254 \text{ M}$$

Concentración de calcio inicial:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,39 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0,1683 \text{ L}} = 8,26 \times 10^{-2} \text{ M}$$

(2 puntos)

El fosfato de magnesio comenzará a precipitar cuando se cumpla:

$$1,04 \times 10^{-24} = 0,254^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2; [\text{PO}_4^{3-}] = \sqrt{\frac{1,04 \times 10^{-24}}{0,254^3}} = 7,97 \times 10^{-12} \text{ M}$$

(2 puntos)

Con lo que la concentración de calcio en ese momento será:

$$2,07 \times 10^{-33} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times (7,97 \times 10^{-12})^2; [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{2,07 \times 10^{-33}}{(7,97 \times 10^{-12})^2}} = 3,19 \times 10^{-4} \text{ M}$$

(2 puntos)

Si han optado por la fórmula $\text{Mg}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{CO}_3$, los resultados serían:

Masa molar de la dolomita: $88,26 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Concentraciones iniciales:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,0842 \text{ M}; [\text{Mg}^{2+}] = 0,252 \text{ M}$$

El magnesio comenzará a precipitar cuando $[\text{PO}_4^{3-}] = 2,03 \times 10^{-12} \text{ M}$

La concentración de calcio en ese instante es: $[\text{Ca}^{2+}] = 7,95 \times 10^{-4} \text{ M}$