



XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

Código de identificación

**PROBLEMA 1**

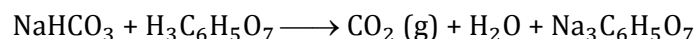
Un producto típico de la repostería de la Comunidad Valenciana es la “Coca de llanda” o “Coca boba”. Receta:

- ✓ 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  en leche: 80% (en volumen)

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

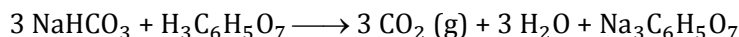
Considere para hacer los cálculos que toda el agua procedente de la leche es atrapada por el almidón de la harina durante el proceso de cocción, y que la dilatación de la masa se produce exclusivamente por la retención del 100% del  $\text{CO}_2$  formado.

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,  $\text{NaHCO}_3$** , es el **reactivo limitante**.

PROBLEMA 1.- Cuestión B

b) ¿Qué volumen de  $\text{CO}_2$  se obtiene a la presión de 1 atmósfera y  $25^\circ\text{C}$  de temperatura? (5 puntos)

Todo el  $\text{CO}_2$  formado en la reacción procede del  $\text{NaHCO}_3$ . 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<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup>**.

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 cm<sup>3</sup>
  - Molde de 25 x 25 x 5 cm → 3125 cm<sup>3</sup>
  - Molde de 25 x 30 x 5 cm → **3750 cm<sup>3</sup>**
- } → Molde adecuado: **25 x 30 x 5 cm**



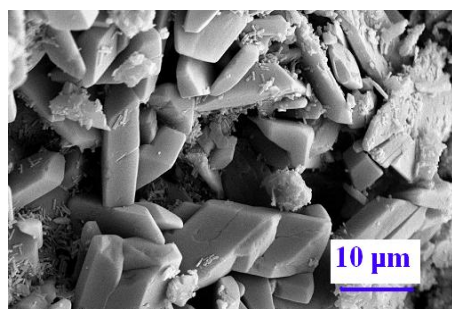
XXVI OLIMPIADA NACIONAL DE QUIMICA

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)	$\text{H}_2\text{O}$ (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  $25^\circ\text{C}$  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  $130^\circ\text{C}$  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  $S^\circ$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  y 80 mg/L de  $\text{Mg}^{2+}$ . Sobre 100 mL de agua mineral se añade, sin que varíe el volumen, NaF sólido.

1.- Calcula:

- La sal ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ) que precipita en primer lugar y la que precipita en segundo lugar. (3 puntos)
- La concentración de anión  $\text{F}^-$  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  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ? En caso afirmativo calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , 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  $\text{Ca}^{2+}$  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 ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ : 128 ; Ca: 40 ; Mg: 24,3

Productos de solubilidad,  $K_{ps}$ :  $\text{MgF}_2$ :  $6,3\cdot 10^{-9}$  ;  $\text{CaF}_2$ :  $4,0\cdot 10^{-11}$  ;  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ :  $1,3\cdot 10^{-9}$



PROBLEMA 3.- Apartado 1. Cuestión A

- a) La sal ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ) que precipita en primer lugar y la que precipita en segundo lugar.  
(3 puntos)

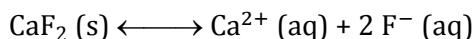
Las concentraciones molares de los iones son, respectivamente:

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

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

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

- El equilibrio correspondiente al  $\text{CaF}_2$  es:



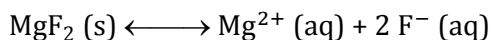
y su producto de solubilidad:

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

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  $\text{MgF}_2$  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  $\text{CaF}_2$**  ya que requiere un menor valor de  $[\text{F}^-]$  para que se alcance su  $K_{\text{ps}}$ .

**Precipita en segundo lugar el  $\text{MgF}_2$**  ya que requiere un mayor valor de  $[\text{F}^-]$  para que se alcance su  $K_{\text{ps}}$ .

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).

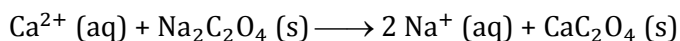
Para que comience a precipitar el segundo catión ( $Mg^{2+}$ ) es necesario que  $[F^-] = 1,38 \cdot 10^{-3} M$ , la concentración del catión  $Ca^{2+}$  en ese instante es:

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

PROBLEMA 3.- Apartado 2

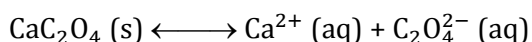
2.- Se mezclan 100 mL de agua mineral con 10 mL de disolución 0,1 M de  $Na_2C_2O_4$ . ¿Se producirá precipitado de  $CaC_2O_4$ ? En caso afirmativo calcule la masa de esta sal que ha precipitado y las concentraciones finales de  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , y  $C_2O_4^{2-}$  presentes en disolución. (10 puntos)

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:

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

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

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  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  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  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  que precipita es:

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

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

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

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

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

### 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  $\text{Ca}^{2+}$  presente en 1 L de agua mineral. (6 puntos).

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

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

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

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

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  $\text{Ca}^{2+}$  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:

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

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:

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

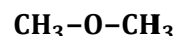
PROBLEMA 4.- Cuestión B

- 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  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ :

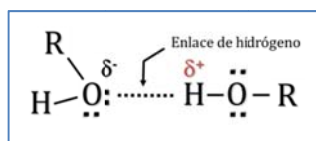
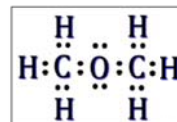
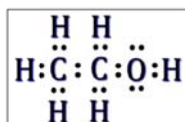


**Etanol o alcohol etílico**



**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**.

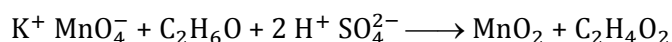
PROBLEMA 4.- Cuestión C

- 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).

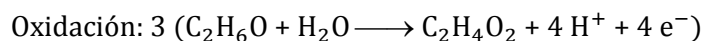
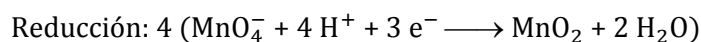
La ecuación química a ajustar es:



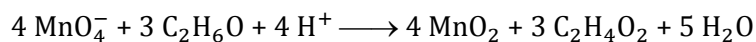
La ecuación iónica es:



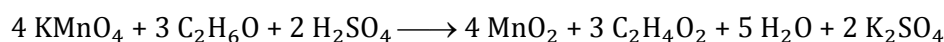
Las semirreacciones que tienen lugar son:



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:

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

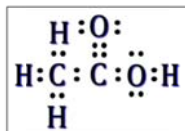
Como la relación molar es menor que 1,33 quiere decir que queda  $C_2H_6O$  sin reaccionar, por lo tanto, el **limitante es  $KMnO_4$**  que determina la cantidad de  $C_2H_4O_2$  que se forma.

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

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:

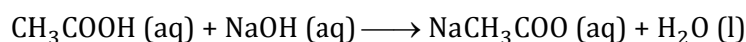


PROBLEMA 4.- Cuestión E

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  $NaOH$ :

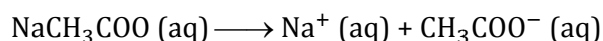
$$25 \text{ mL } CH_3COOH \text{ 0,1 M} \frac{0,1 \text{ mmol } CH_3COOH}{1 \text{ mL } CH_3COOH \text{ 0,1 M}} \frac{1 \text{ mmol } NaOH}{1 \text{ mmol } CH_3COOH} = 2,5 \text{ mmol } NaOH$$

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

PROBLEMA 4.- Cuestión F

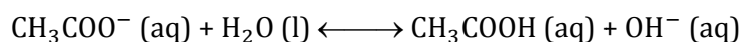
- f) La constante de disociación ácida,  $K_a$ , del ácido carboxílico. (5 puntos)

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  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .

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:

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