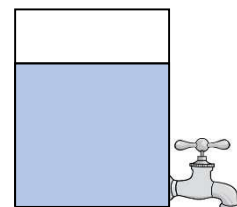


XXXI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS - 2017

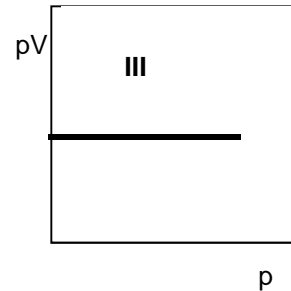
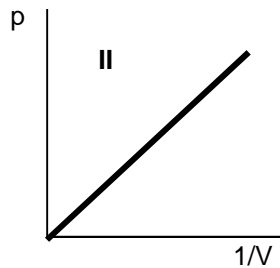
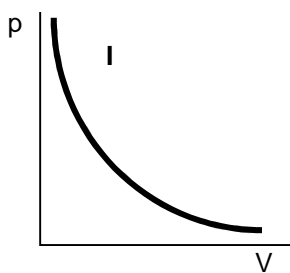
- Indique la serie en la que los iones están dispuestos en orden creciente del radio iónico.?
 - $Mg^{2+} < S^{2-} < Cl^- < K^+ < Ca^{2+}$
 - $Mg^{2+} < Ca^{2+} < K^+ < Cl^- < S^{2-}$
 - $S^{2-} < Cl^- < K^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$
 - $S^{2-} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Cl^- < K^+$
- Para un átomo neutro de un elemento de número atómico 17 y número másico 35, la estructura atómica y los números cuánticos (n, l, m_l, m_s) del electrón más externo serán:

Estructura	números cuánticos
a. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	(3, 1, -1, +1/2)
b. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	(4, 1, +1, +1/2)
c. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	(3, 1, +1, -1/2)
d. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	(3, 1, -1, -1/2)
- Con respecto al átomo de un elemento X ($Z = 5$) y al átomo del elemento Y ($Z = 13$), es correcto afirmar que:
 - ambos elementos son metálicos
 - la electronegatividad del elemento X es mayor que la del elemento Y
 - la primera energía de ionización es menor para el elemento X que para Y
 - el elemento Y tiene un radio atómico menor que el elemento X
- Los elementos X e Y pueden formar óxidos y cloruros. En las condiciones de laboratorio (1 atm y 298,15 K), XCl_2 es un líquido que hierve a 59°C mientras que el YCl_2 es un sólido que funde a 775 °C. Indique la afirmación más acertada coherente con la naturaleza de los cloruros:
 - X forma un óxido de naturaleza básica (XO), mientras que Y forma un óxido de naturaleza ácida (YO)
 - X forma un óxido de naturaleza básica (XO₂), mientras que Y forma dos óxidos de naturaleza ácida (YO e YO₂)
 - X forma dos óxidos de naturaleza ácida (XO y XO₂), mientras que Y forma un óxido de naturaleza básica, YO₂
 - X forma un óxido de naturaleza ácida (XO), mientras que Y forma un óxido de naturaleza básica (YO)
- Dadas las configuraciones electrónicas de los siguientes átomos neutros:

$$X = 1s^2 2s^2 2p^5 \qquad Y = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \qquad Z = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4p^5$$
 se puede afirmar:
 - X no puede unirse con Z ya que Z está en un estado excitado
 - La unión de X e Y generará un compuesto sólido con una temperatura de fusión relativamente baja.
 - X forma con Z una sustancia muy dura
 - Cuando Y se une con otros átomos de Y, la sustancia que se obtiene es conductora en fase fundida
- El orden de las temperaturas de fusión para las sustancias: Al, BF₃, N₂ y SiC es:
 - Al > SiC > N₂ > BF₃
 - SiC > Al > BF₃ > N₂
 - Al > BF₃ > N₂ > SiC
 - BF₃ > SiC > Al > N₂
- Un recipiente cerrado de 1,00 L de capacidad contiene 0,750 L de amoníaco líquido y vapor de amoníaco a -50 °C. A temperatura constante extraemos a través del grifo de la figura 50 mL del líquido. Respecto al vapor contenido en el recipiente, podremos afirmar que:
 - La presión de vapor aumentará al disponer de más volumen para el gas y, en consecuencia, aumentar el número de moléculas de amoníaco



- b. Si la temperatura es constante, al aumentar el volumen, según la ley de Boyle y Mariotte, tendrá que disminuir la presión
- c. La presión de vapor permanecerá constante al no variar la temperatura
- d. A -50°C todo el líquido estará congelado por lo que no habrá paso de moléculas a la fase vapor
8. Al analizar 0,26 g de un óxido de nitrógeno, se obtienen 0,0790 g de nitrógeno y 0,181 g de oxígeno. Cuando introducimos en un recipiente de 1,20 L, 6,07 g del compuesto a la temperatura de $60,0^{\circ}\text{C}$, la presión es de 1,50 atm. El compuesto buscado es:
- a. N_2O_4
- b. N_2O_3
- c. NO_2
- d. NO
9. Para una determinada masa de gas a temperatura constante, la/s gráfica/s correcta/s es/son:



- a. La I
- b. La I y la II
- c. La II y la III
- d. Todas
- 10 El ácido clorhídrico concentrado tiene una densidad de $1,19\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ y contiene un 37,0 % en masa de HCl, la molaridad y la fracción molar de esta disolución es:
- | | Molaridad | Fracción molar |
|----|-----------|----------------|
| a. | 12,1 | 0,22 |
| b. | 12,1 | 0,37 |
| c. | 14,1 | 0,22 |
| d. | 14,1 | 0,37 |
- 11 Si se duplican la presión y la temperatura a las que se encuentran $3,00\text{ dm}^3$ de un gas ideal. El volumen final del gas es:
- a. $0,75\text{ dm}^3$
- b. $3,00\text{ dm}^3$
- c. 12 dm^3
- d. No se puede calcular sin más datos
- 12 Si reaccionan 2,23 g de cinc con 100 mL de una disolución de HCl 0,50 M, la cantidad de hidrógeno (medido en condiciones normales de presión y temperatura) es:
- a. 0,28 L
- b. 0,38 L
- c. 0,56 L
- d. 0,76 L
- 13 Disolvemos 0,30 g de fósforo rojo en 500 g de etanol. La disolución así preparada tiene un punto de ebullición $0,0059^{\circ}\text{C}$ mayor que el correspondiente al etanol puro. La fórmula del fósforo rojo es:



ASTURIAS - 2017

Datos: constante ebulloscópica del etanol $1,22 \text{ kg}\cdot\text{molat}^{-1}$

- a. P
- b. P_3
- c. P_4
- d. P_6

14 Cuando las especies citadas más abajo se disponen en orden creciente de entropía, S° , a 25°C , ¿Cuál es el orden correcto?

- a. $\text{CO}_2(\text{s}) < \text{CO}_2(\text{ac}) < \text{CO}_2(\text{g})$
- 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 Con referencia a las siguientes afirmaciones:

- I. Algunas reacciones exotérmicas son espontáneas
- II. En algunas reacciones, la variación de entalpía coincide con la variación de energía interna
- III. La variación de entropía de una reacción espontánea puede ser negativa
- IV. ΔG para una reacción química puede ser positiva o negativa pero nunca cero

Son ciertas:

- a. La I y la II
- b. La I y la III
- c. Las I, II y III
- d. Todas

16 La velocidad de una reacción dada entre dos reactivos A y B es $v = k\cdot[A]\cdot[B]^2$. Si se reduce a la mitad el volumen del recipiente de la reacción, la velocidad:

- a. No se altera
- b. Se duplica
- c. Disminuye la mitad
- d. Se hace ocho veces mayor

17 Para la reacción $A \rightarrow B$ se ha determinado experimentalmente que los valores de la velocidad de reacción ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) son $4,8\cdot 10^{-6}$, $1,92\cdot 10^{-5}$ y $7,68\cdot 10^{-5}$, para una concentración inicial de A de 0,02, 0,04 y 0,08 moles/L, respectivamente. El orden de esa reacción es:

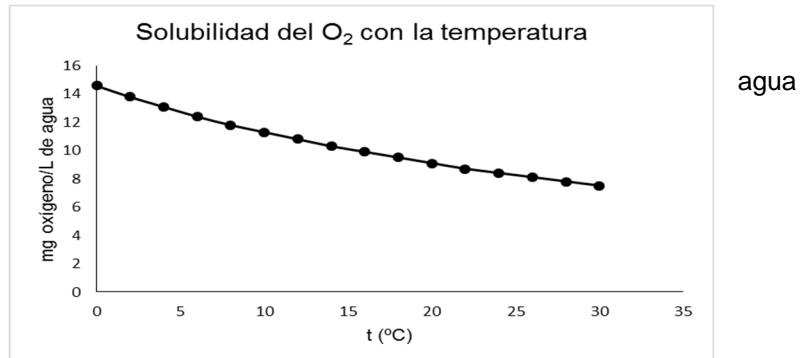
- a. Cero
- b. 1
- c. 2
- d. 2,5

18 Si la velocidad de una reacción química $A + B \rightarrow M$ viene dada por la expresión $v = k[A]\cdot[B]$, se podrá afirmar para dicha reacción que:

- a. La constante de velocidad, k, viene expresada en las unidades $\text{mol}^2\cdot\text{L}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$
- b. El valor de k permanece constante a lo largo de la misma, aunque varíe la temperatura
- c. El valor numérico de la velocidad permanece constante todo el tiempo que dure la reacción
- d. El valor numérico de la velocidad disminuye con el tiempo de reacción si no se modifican las condiciones iniciales

19 La gráfica adjunta recoge la solubilidad del oxígeno en agua en función de la temperatura. Según esto, el proceso de disolución del O₂ en es:

- Exotérmico
- Endotérmico
- Isotérmico
- No tenemos datos para decidirlo



20 Señale la afirmación **FALSA**. Para la reacción $\text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{Sn}(\ell)$, la constante K_p a 900 K es 1,5, mientras que a 1100 K es igual a 10. Para modificar la posición del equilibrio podemos cambiar dos variables: la presión y la temperatura. Para conseguir que la reducción del SnO₂ sea más efectiva, se deberán usar:

- Temperatura y presión elevadas
- Temperatura y presión bajas
- Temperatura elevada y presión baja
- Temperatura baja y presión elevada

21 Si a 150°C la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$ tiene una constante de equilibrio $K_c = 3,20$. ¿Cuál será el volumen en litros de la vasija en la que tiene lugar la reacción, si en el equilibrio hay un mol de N₂O₄(g) y dos moles de NO₂(g):

- 0,800
- 0,625
- 1,25
- 1,60

22 Si mezclamos 0,1 mL de una disolución acuosa de cloruro de bario 0,05 M con 0,1 mL de otra disolución acuosa de sulfato de potasio 0,10 M y agua hasta un volumen total de 1,00 L de disolución indique la afirmación correcta,
Dato: $K_{ps}(\text{BaSO}_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}$

- La concentración de K⁺ en la disolución, una vez alcanzado el equilibrio, será de $2 \cdot 10^{-3}$ M
- No precipitará ninguna sal
- Precipitará cloruro de potasio
- Precipitará sulfato de bario

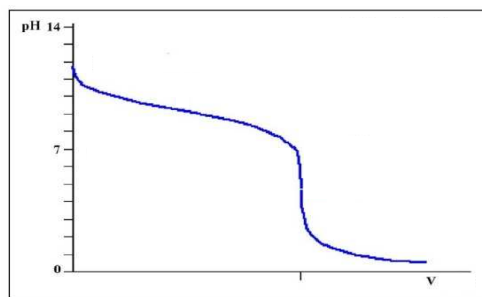
23 La solubilidad molar del sulfuro de hierro(III) en agua, en términos de su producto de solubilidad, vale:

- $s = \sqrt[5]{K_{ps}}$
- $s = \sqrt{K_{ps}}$
- $s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{5}}$
- $s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$

24 A 25 °C el producto de solubilidad en agua del AgOH es $2,0 \cdot 10^{-8}$. Para esa temperatura, la solubilidad del hidróxido de plata en una disolución de pH = 13 es

- $1,8 \cdot 10^{-7}$ M
- $3,6 \cdot 10^{-7}$ M
- $2,0 \cdot 10^{-7}$ M
- $2,0 \cdot 10^{-8}$ M

25 Para valorar 20,0 mL de una sustancia **X** contenida en un Erlenmeyer, se añade lentamente una disolución **Y** desde una bureta. La gráfica pH/volumen añadido es la de la figura. Las sustancias **X** e **Y** son:



- | X | Y |
|-------------------------|-----------------|
| a. NH ₃ | HCl |
| b. KOH | HBr |
| c. CH ₃ COOH | NaOH |
| d. HCl | NH ₃ |

26 La azetidina, (CH₂)₃NH es una sustancia monobásica que posee propiedades ácido/base. La constante de acidez es, $K_a = 5,1 \cdot 10^{-12}$. Al disolver 0,57 g de azetidina en 100 mL de agua el pH de la disolución resultante será:

- 2,7
- 6,1
- 11,3
- 12,1

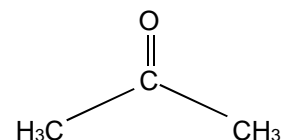
27 Deseamos valorar una disolución de hidróxido de bario para lo que tomamos 10 mL de la misma y añadimos gota a gota una disolución de HCl 0,2 M consumiendo hasta cambio de color del indicador un volumen de 15 mL. La concentración de la disolución del hidróxido de bario es:

- 0,075
- 0,15
- 0,30
- 0,40

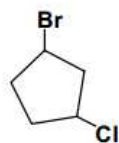
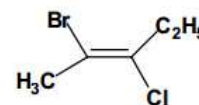
28 Para la molécula representada en la figura, ¿qué fuerzas intermoleculares puede presentar?

- Fuerzas de dispersión de London
- Fuerzas dipolo-dipolo
- Enlace de hidrógeno

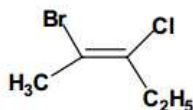
- Solo (1)
- Solo (2)
- (1) y (2)
- (2) y (3)



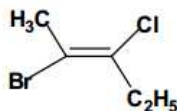
29 ¿Cuál/cuales de las especies (1), (2) y (3) es/son isómeros del compuesto 2-bromo-3-cloro-pent-2-eno cuya estructura se representa al lado?



1



2



3

- La especie (1)
- La especie (2)
- Las especies (1) y (2)
- Las tres

30 Disponemos de una botella con la indicación HCl 2,0 M y queremos preparar 100 mL de una disolución 0,5 M del mismo ácido por dilución con agua. Los aparatos más aconsejables para realizar este proceso son:

- Pipeta graduada de 25 mL y matraz aforado de 100 mL
- Pipeta graduada de 50 mL y matraz Erlenmeyer de 100 mL
- Probeta de capacidad máxima 50 mL y matraz aforado de 100 mL
- Bureta de 25 mL y matraz aforado de 100 mL

COMENTARIOS

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

PROBLEMA 1

Se tratan 22,36 g de hierro con 2,00 L de una disolución acuosa de ácido clorhídrico 0,30 M, produciéndose la reacción: $\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(ac)} \longrightarrow \text{FeCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$

El hidrógeno producido se introduce en un recipiente de 2,00 L que contiene 0,20 moles de $\text{NH}_3(\text{g})$ y 0,10 moles de $\text{N}_2(\text{g})$. Se calienta la mezcla gaseosa hasta 400 °C, estableciéndose el equilibrio: $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ con una $\Delta H^\circ(\text{g}) = -45,98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, alcanzándose una presión total en el equilibrio de 20,0 atm. Calcule:

- a. **12 puntos.** Las constantes K_c y K_p para el equilibrio citado a 400 °C.

Cálculo del hidrógeno producido.

Al disponer de cantidades de los dos reactivos en: $\text{Fe(s)} + 2 \text{HCl(ac)} \longrightarrow \text{FeCl}_2(\text{ac}) + \text{H}_2(\text{g})$, debemos establecer el reactivo limitante. Los moles iniciales de cada reactivo son:

$$22,36 \text{ g Fe} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,9 \text{ g Fe}} = 0,400 \text{ mol Fe} \text{ y } 2,00 \text{ L HCl} \cdot \frac{0,30 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L HCl}} = 0,60 \text{ mol HCl}, \text{ dada la estequiometría}$$

de la reacción, el hierro está en exceso y el HCl es el reactivo limitante. ----- **2 puntos**

$$\text{Hidrógeno producido: } 0,60 \text{ mol HCl} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2}{2 \text{ mol HCl}} = 0,30 \text{ mol H}_2 \text{ ----- 1 punto}$$

El equilibrio que se establece es $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

Cálculo del sentido en que se desplaza el equilibrio al añadir el hidrógeno a la mezcla gaseosa.

Establecida la mezcla, la presión total inicial a 400 °C correspondiente a 0,20 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ + 0,10 mol $\text{N}_2(\text{g})$ + 0,3 mol $\text{H}_2(\text{g})$ = 0,60 mol, sería: $p = \frac{(0,20 + 0,10 + 0,30) \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K} \cdot 673 \text{ K}}{2 \text{ L}} = 16,6 \text{ atm}$; como la

presión de equilibrio es de 20,0 atm, esto nos indica que el proceso ha aumentado el número de moles iniciales por lo que se ha desplazado hacia la izquierda. ----- **1 punto**

	N_2	H_2	NH_3
$n_{\text{iniciales}} \text{ (mol)}$	0,1	0,3	0,2

Cantidades que reaccionan y en el equilibrio. Suponiendo que ha reaccionado $2x$ mol $\text{NH}_3(\text{g})$, las cantidades iniciales, que reaccionan y en el equilibrio son las recogidas en la tabla adjunta, siendo el número total de moles $n = 0,6 + 2x$. Como la presión es de $20,0$ atm, según la ley de los gases, resulta que:	$N_{\text{reaccionan}} (\text{mol})$	+x	+3x	-2x
	$N_{\text{finales}} (\text{mol})$	$0,10 + x$ = 0,162	$0,30 + 3x$ = 0,487	$0,20 - 2x$ = 0,0752
	C (mol/L)	0,081	0,244	0,0376
	p(atm)	4,47	13,5	2,1

$0,6 + 2 \cdot x = \frac{20,0 \text{ atm} \cdot 2,00 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 673 \text{ K}} = 0,725 \text{ mol}$, con lo que $x = 0,0624 \text{ mol}$. ----- **2 puntos**

Las cantidades finales serán las recogidas en la tabla (3ª fila) ----- **1 punto**

Las concentraciones se calculan dividiendo entre el volumen (2,00 L) (4ª fila) ----- **1 punto**

Calculando la constante de equilibrio: $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{0,0376^2}{0,081 \cdot 0,244^3} = 1,20$ ----- **2 puntos**

y $K_p = K_c \cdot (RT)^{-2} = 3,95 \cdot 10^{-4}$ ----- **2 puntos**

b. **2 puntos.** La presión parcial de cada gas en el equilibrio.

Las presiones parciales se calculan a partir de las concentraciones o de las cantidades en el equilibrio, según: $p_i = c_i \cdot R \cdot T$ o $p_i = \frac{n_i RT}{V}$ (5ª fila) ----- 2 puntos
--

c. **6 puntos.** Si las condiciones reales en el proceso industrial son de 500 °C, una presión de 300 atm, un catalizador de óxidos metálicos y extrayendo el amoníaco producido. Justifique la elección de estas condiciones experimentales.

<u>Presión elevada (300 atm).</u> Puesto que la reacción transcurre con disminución del número total de moles, por aplicación del principio de Le Chatelier, a una presión alta el equilibrio se desplaza hacia donde haya menor número de moles ya que este desplazamiento traería consigo una disminución de la presión. El uso de una presión elevada favorece la formación de amoníaco ----- 1,5 puntos
<u>Temperatura elevada (500 °C).</u> La reacción es exotérmica luego, según el principio de Le Chatelier, una temperatura elevada desplazaría el equilibrio hacia el primer miembro, luego no sería coherente. El uso de esta temperatura elevada será debido a aspectos cinéticos ya que a baja temperatura la reacción será tan lenta que no se producirá apenas amoníaco (a 25 °C la conversión es prácticamente cero) ----- 1,5 puntos
<u>Uso de un catalizador.</u> Favorecerá la cinética del proceso al producirse la reacción por otro mecanismo distinto con menor energía de activación ----- 1,5 puntos
<u>Extracción del amoníaco producido.</u> Al disminuir la cantidad de amoníaco, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para contrarrestar esta disminución (principio de Le Chatelier) ----- 1,5 puntos

PROBLEMA 2

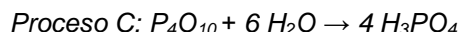
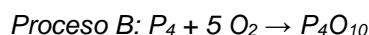
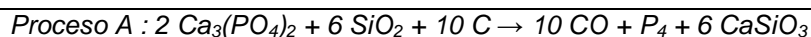
Una de las formas en que se produce industrialmente el ácido fosfórico (H_3PO_4) comienza con la extracción de fósforo elemental de minerales que contienen fosfato de calcio. El proceso transcurre en varias fases

- Una mezcla de fosfato de calcio, arena (dióxido de silicio) y coque (carbono) se calientan en un horno eléctrico a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para producir monóxido de carbono gaseoso, vapor de fósforo (P_4) y un compuesto de calcio, silicio y oxígeno. Este compuesto tiene una composición porcentual en masa de 34,50 % de calcio, 24,18 % de silicio y 41,32 de oxígeno. El rendimiento del proceso es del 60 %.
- El fósforo se condensa, purifica y se hace reaccionar con oxígeno del aire para producir decaóxido de tetrafósforo. El rendimiento de este proceso es del 85. %.
- El decaóxido de tetrafósforo reacciona con agua para producir H_3PO_4 . El rendimiento del proceso es del 95. %

1. **4 puntos.** Determine la fórmula empírica del compuesto obtenido de calcio, silicio y oxígeno.

Los cálculos se recogen en la tabla adjunta ----- 2 puntos Luego la proporción en número de moles y por tanto de átomos es		<i>g / 100 g compuesto</i>	<i>mol /100 g compuesto</i>	<i>Mol X /mol Ca</i>
	Ca	34,5	$34,5\text{ g Ca} \cdot \frac{1\text{ mol Ca}}{40,1\text{ g Ca}} = 0,860\text{ mol Ca}$	1
	Si	24,18	$24,18\text{ g Si} \cdot \frac{1\text{ mol Si}}{28,1\text{ g Si}} = 0,861\text{ mol Si}$	1
	O	41,32	$41,32\text{ g O} \cdot \frac{1\text{ mol O}}{16,0\text{ g O}} = 2,58\text{ mol O}$	3
1:1:3 que corresponde al compuesto $CaSiO_3$ ----- 2 puntos				

2. **2 puntos.** Escriba las reacciones descritas en los procesos A, B y C.



La escritura de las reacciones correctamente igualadas ----- **2 puntos**

Si no las iguala, pero están todas las sustancias, se valora con **1 punto**

3. **6 puntos.** Si dispone de 0,5 tm del fosfato de calcio inicial, calcule la cantidad, en gramos, de ácido fosfórico puro que se obtendría.

Los cálculos estequiométricos serán: ----- **6 puntos**

$$0,5\text{ tm} \cdot \frac{10^6\text{ g}}{1\text{ tm}} \cdot \frac{1\text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2}{310,3\text{ g Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot \frac{1\text{ mol P}_4\text{ teor}}{2\text{ mol Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \cdot \frac{60\text{ mol P}_4\text{ real}}{100\text{ mol P}_4\text{ teor}} \cdot \frac{1\text{ mol P}_4\text{O}_{10}\text{ teor}}{1\text{ mol P}_4\text{ real}} \cdot \frac{85\text{ mol P}_4\text{O}_{10}}{100\text{ mol P}_4\text{O}_{10}\text{ teor}} \cdot \frac{4\text{ mol H}_3\text{PO}_4\text{ teor}}{1\text{ mol P}_4\text{O}_{10}} \cdot \frac{95\text{ mol H}_3\text{PO}_4\text{ real}}{100\text{ mol H}_3\text{PO}_4\text{ teor}} \cdot \frac{98,0\text{ g H}_3\text{PO}_4}{1\text{ mol H}_3\text{PO}_4} = 1,53 \cdot 10^5\text{ g H}_3\text{PO}_4$$

También se valorará correctamente si se hace paso a paso, según las tres reacciones citadas

4. **4 puntos.** Si con el ácido fosfórico obtenido se prepara, a 20 °C, una disolución del 75 % en masa y densidad 1,579 g/mL, calcule el volumen de disolución que se obtiene. **Si no ha calculado el apartado anterior, puede suponer que se han obtenidos 150 kg de ácido fosfórico puro**

$$\text{Serán: } 1,53 \cdot 10^5 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g disol}}{75 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mL disol}}{1,579 \text{ g disol}} = 1,29 \cdot 10^5 \text{ mL disol} = 129 \text{ L} \text{ -----4 puntos}$$

NOTA:

Si hubiese tomado el valor dado, por no haber calculado el apartado anterior, el resultado sería:

$$150 \text{ kg} \cdot \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{100 \text{ g disol}}{75 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \cdot \frac{1 \text{ mL disol}}{1,579 \text{ g disol}} = 1,27 \cdot 10^5 \text{ mL disol} = 127 \text{ L}$$

5. **4 puntos.** Sabiendo que el ácido fosfórico puro tiene una densidad de 1,685 g/mL, calcule la variación de volumen que se produce cuando se prepara la disolución del apartado anterior

Masa de soluto: $1,53 \cdot 10^5 \text{ g soluto}$

$$\text{Masa de disolución: } 1,53 \cdot 10^5 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{100 \text{ g disol}}{75 \text{ g H}_3\text{PO}_4} = 2,04 \cdot 10^5 \text{ g disol}$$

$$\text{Masa de agua} = 2,04 \cdot 10^5 \text{ g disol} - 1,53 \cdot 10^5 \text{ g soluto} = 5,1 \cdot 10^4 \text{ g agua} = 5,10 \cdot 10^4 \text{ mL de agua}$$

$$\text{Volumen del soluto puro: } 1,53 \cdot 10^5 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1 \text{ mL H}_3\text{PO}_4}{1,685 \text{ g H}_3\text{PO}_4} = 9,08 \cdot 10^4 \text{ mL H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{Volumen de la disolución si los volúmenes fueran aditivos: } 5,10 \cdot 10^4 \text{ mL agua} + 9,08 \cdot 10^4 \text{ mL} = 1,42 \cdot 10^5 \text{ mL}$$

Variación de volumen: $1,29 \cdot 10^5 \text{ mL} - 1,42 \cdot 10^5 \text{ mL} = -1,30 \cdot 10^4 \text{ mL}$, el volumen ha disminuido **13,0 L** respecto a la suma de volúmenes (también podría expresarse como la fracción respecto a la suma de volúmenes, es

$$\text{decir: } \frac{1,30 \cdot 10^4 \text{ L}}{1,42 \cdot 10^5 \text{ L}} \cdot 100 = 9,2 \text{ \%} \text{ -----4 puntos}$$

NOTA:

Si hubiese tomado el valor dado, por no haber calculado el apartado anterior, el resultado sería $-1,2 \cdot 10^4 \text{ mL}$, el volumen habría disminuido respecto a la suma de volúmenes un 8,6 %

PROBLEMA 3

La aspirina, ácido acetilsalicílico, $C_9O_4H_8$, es un ácido monoprótico débil ($K_a = 3,2 \cdot 10^{-4}$). Como medicamento es un antiinflamatorio no esteroideo, está presente en las hojas del sauce (*Salix*) y ha sido utilizado por la humanidad desde hace por lo menos 2400 años como medicamento. El ácido acetilsalicílico fue sintetizado por primera vez por el químico francés Charles Frédéric Gerhardt en 1853. En 1897, los científicos de Bayer comenzaron a estudiar la aspirina como un posible reemplazo menos irritante que los medicamentos de salicilato comunes para combatir fiebre e inflamaciones. La administración de aspirina poco después de un ataque al corazón disminuye el riesgo de muerte y su uso a largo plazo ayuda a prevenir ataques cardíacos, accidentes cerebrovasculares y coágulos de sangre en personas con alto nivel de riesgo. Actualmente, toda la aspirina del mundo que fabrica Bayer, se produce en El Entrego (Asturias).

1. **7 puntos.** Por ser un ácido monoprótico, podemos representarlo, de modo abreviado, por H-Asp. Si se disuelve una pastilla de masa 100 mg, de pureza nominal del 100 %, en 100. mL de agua (sin variación apreciable del volumen), calcule el pH de la disolución resultante.

El equilibrio que se produce en disolución es $H-Asp(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + Asp^-(ac)$ ----- **1 punto**

La cantidad inicial de aspirina, será: $100 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ----- **1 punto**

y, en disolución acuosa, las cantidades (en moles y en concentración) existentes en el equilibrio serán las recogidas en la tabla adjunta. ----- **2 puntos**

	H-Asp	$H_3O^+(ac)$	$Asp^-(ac)$
<i>n</i> (iniciales) (mol)	$5,56 \cdot 10^{-4}$	—	—
<i>n</i> (reaccionan) (mol)	-x	+x	+x
<i>n</i> (equilibrio)(mol)	$5,56 \cdot 10^{-4} - x$	+x	+x
<i>C</i> (equilibrio) (M)	$\frac{5,56 \cdot 10^{-4} - x}{0,100}$	$\frac{x}{0,100}$	$\frac{x}{0,100}$

Como: $K_a = \frac{[H_3O^+][Asp^-]}{[H-Asp]}$, sustituyendo quedará:

$$3,2 \cdot 10^{-4} = \frac{\left(\frac{x}{0,100}\right)^2}{\frac{5,56 \cdot 10^{-4} - x}{0,100}} \text{ ----- } \mathbf{2 \text{ puntos}}$$

operando se halla que $x = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (la otra solución se desprecia al ser negativa $x = -1,5 \cdot 10^{-4}$); con lo que

$$[H_3O^+] = \frac{1,18 \cdot 10^{-4}}{0,100 \text{ L}} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ y } pH = 2,93 \text{ ----- } \mathbf{1 \text{ punto}}$$

NOTA:

Si se hubiese hecho la aproximación (al tener en cuenta que es un ácido débil) de que $5,56 \cdot 10^{-4} - x \approx 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, el resultado obtenido sería $x = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, es decir, un 12,7 % en exceso, entonces:

$$[H_3O^+] = \frac{1,33 \cdot 10^{-4}}{0,100 \text{ L}} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ M} \text{ y el } pH = 2,88. \text{ En este caso, si comenta la aproximación realizada, discutiendo}$$

su validez, se le asignaría la calificación máxima, en caso de que no lo argumente sería de **4 puntos**

Con el fin de valorar una aspirina comercial cuya pureza ignoramos, se disuelve 175 mg de la aspirina comercial en 50 mL de agua, sin variación apreciable del volumen y la disolución resultante se valora con NaOH 0,05 M, consumiendo en la valoración 18,4 mL.

2. **5 puntos.** Calcule la riqueza de la aspirina comercial.

La reacción de neutralización será: $H-Asp(ac) + NaOH(ac) \rightarrow Na-Asp(ac) + H_2O(l)$. ----- **1 punto**

Por tanto, debemos calcular la cantidad de aspirina pura que se ha valorado

$$18,4 \text{ mL dis} \cdot \frac{1 \text{ L dis}}{10^3 \text{ mL dis}} \cdot \frac{0,05 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ L dis}} \cdot \frac{1 \text{ mol H-Asp}}{1 \text{ mol NaOH}} \cdot \frac{180 \text{ g H-Asp}}{1 \text{ mol H-Asp}} = 0,166 \text{ g H-Asp} \text{ ----- } \mathbf{2 \text{ puntos}}$$

La riqueza será: $\frac{0,166 \text{ g H-Asp} \cdot \frac{10^3 \text{ mg H-Asp}}{1 \text{ g H-Asp}}}{175 \text{ mg aspirina}} = 0,949$, es decir, un 94,9 % de aspirina pura ----- **2 puntos**

3. **8 puntos.** Para detectar el punto de equivalencia en la valoración del apartado anterior, disponemos del conjunto de indicadores que se muestran en la tabla adjunta. Indique, de forma razonada, el indicador que propondría usar en esa valoración y el cambio de color que observaría.

Indicador	Forma ácida	Forma alcalina	Intervalo de pH
Naranja de metilo	rojo	amarillo	3,1 a 4,4
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4,4 a 6,5
Rojo neutro	azul rojizo	naranja amarillento	6,4 a 8,8
Timolftaleína	incoloro	azul	9,4 a 10,6

Puesto que se ha valorado un ácido débil con una base fuerte, en el punto final de la valoración, existirá el anión Asp^- ----- **2 puntos**

Este anión se comportará como una base capaz de reaccionar con el agua según el proceso: $Asp^-(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H-Asp(ac) + OH^-(ac)$ ----- **2 puntos**

es decir, sufre una hidrólisis básica por lo que el $pH > 7$ ----- **1 punto**

Entre los indicadores recogidos en la tabla, sólo el rojo neutro y la timolftaleína presentan un intervalo de viraje en medio básico ----- **1 punto**

El más apropiado es el **rojo neutro** ya que la timolftaleína tiene un intervalo de viraje correspondiente a una base fuerte ----- **1 punto**

El cambio de color será de azul rojizo a naranja amarillento. ----- **1 punto**

Aunque no es necesario, se puede estudiar cuantitativamente el equilibrio anterior. Para él su cumplirá que:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3,2 \cdot 10^{-4}} = 3,1 \cdot 10^{-11}; \text{ por otra parte, la concentración inicial de al anión } Asp^-(ac) \text{ será la corresponde}$$

$$\text{con la reacción total de neutralización: } \frac{0,1666 \text{ g HAsp} \cdot \frac{1 \text{ mol HAsp}}{180,0 \text{ g HAsp}} \cdot \frac{1 \text{ mol } Asp^-}{1 \text{ mol HAsp}}}{(50 + 18,4) \cdot 10^{-3} \text{ L dis}} = 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ M .}$$

En el equilibrio $[OH^-] = [H-Asp]$ y $[Asp^-] = 1,35 \cdot 10^{-2} - [OH^-] \approx 1,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (ya que la constante del equilibrio es muy pequeña.

$$\text{En resumen: } K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [Asp^-]}{[H-Asp]}; \quad 3,1 \cdot 10^{-11} = \frac{[OH^-]^2}{1,35 \cdot 10^{-2}}; \text{ operando } [OH^-] = 6,47 \cdot 10^{-7} \text{ M. Puesto que este valor}$$

está próximo a la autoionización del agua, si lo tenemos en cuenta: $[OH^-] = 6,47 \cdot 10^{-7} \text{ M} + 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 7,47 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ M}, \text{ con lo que } pH = 7,87.$$

