

XI OLIMPIADA NACIONAL DE QUÍMICA

Burgos, 25-27 abril 1998

Problema 1

La obtención de carbonato sódico (Na_2CO_3) mediante el método Solvay utiliza sal de roca (NaCl) y caliza (CaCO_3) como materias primas, sin embargo el proceso de síntesis se realiza en varias etapas y no por reacción directa de cloruro sódico y carbonato de calcio. Estas etapas pueden quedar esquematizadas con los comentarios que a continuación se detallan:

Primera etapa: Descomposición térmica del carbonato de calcio a unos 1000°C generando dióxido de carbono.

Segunda etapa: Paso de una corriente de $\text{CO}_2(\text{g})$ a través de una disolución de $\text{NH}_3(\text{g})$ en agua, obteniendo así un carbonato ácido.

Tercera etapa: Reacción del carbonato ácido, obtenido en la etapa anterior, con $\text{NaCl}(\text{aq})$ que permite obtener NaHCO_3 .

Cuarta etapa: La descomposición térmica del carbonato ácido de sodio conduce a la formación del producto deseado, así como a un gas que se utiliza en una de las etapas ya comentadas del proceso.

Además, mediante una quinta etapa, el método Solvay permite que en el proceso global sólo quede como producto residual $\text{CaCl}_2(\text{s})$, haciendo reaccionar los productos residuales de las etapas anteriores.

Contestar las siguientes preguntas:

a) Si se desea obtener $3 \text{ Tm}/\text{día}$ de carbonato sódico ¿qué cantidades de caliza y sal de roca serán necesarias diariamente si su contenido en CaCO_3 y NaCl es el 85% y 95% respectivamente?.

b) La disolución acuosa de cloruro sódico que se utiliza es saturada y se denomina salmuera. Sabiendo que la solubilidad en agua de NaCl a 100°C es de $39,12 \text{ g}$ por cada 100 cm^3 , calcule la cantidad de agua/día a esa temperatura que sería necesaria para preparar la cantidad de salmuera requerida en el proceso.

c) El $\text{NH}_3(\text{g})$ utilizado puede ser sintetizado mediante el proceso Haber, por reacción directa entre hidrógeno y nitrógeno en fase gaseosa a 450°C y presión elevada. Sabiendo que se trata de un equilibrio que puede ser modificado utilizando diferentes condiciones de reacción, justifíquese la presión utilizada.

d) En el método Solvay descrito anteriormente se producen, en diferentes etapas, dos compuestos químicos, que por reacción directa nos permiten generar $\text{NH}_3(\text{g})$ de forma diferente al proceso Haber. Indique el proceso químico que origina el $\text{NH}_3(\text{g})$ en el método Solvay.

Pesos atómicos :	Na	Cl	Ca	C	O	H	N
	22,99	35,45	40,08	12,01	15,99	1,008	14,01

Problema 2

Se analizó una aleación de plomo y plata disolviendo una muestra de 0,5000 g en 50 mL de ácido nítrico de concentración 5 M. La disolución resultante se dividió en dos porciones alícuotas de igual volumen. La primera de ellas se trató con yodato potásico en exceso y el precipitado obtenido alcanzó un peso constante de 0,6607 g.

a) **Determinar el porcentaje de cada metal en la aleación.**

b) **¿Cuál es la concentración de cada catión en la disolución de partida?**

En la otra porción alícuota se pretendió separar ambos metales precipitando la mayor cantidad posible de uno de ellos mientras el otro permanece en disolución en su totalidad. Para ello se dispone de los siguientes reactivos precipitantes: yoduro, tiocianato y bromuro.

c) **¿cuál de los dos metales quedará en el precipitado y cuál en el filtrado?**

Razonarla respuesta.

d) **¿Qué porcentaje de metal precipitado sería imposible separar utilizando como reactivo el yoduro, que es el menos apropiado?**

DATOS. Pesos atómicos g/mol:

Ag	Pb	I	O	Br	S	C	N
107,9	207,2	126,9	16,0	79,9	32,1	12,0	14,0

Constantes de solubilidad de los yoduros, tiocianatos y bromuros de plata y de plomo.

K_s	Plata	Plomo
Yoduro	$3,20 \cdot 10^{-10}$	$8,49 \cdot 10^{-9}$
Tiocianato (sulfocianuro)	$2,50 \cdot 10^{-12}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
Bromuro	$5,35 \cdot 10^{-13}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$
Yodato	$3,16 \cdot 10^{-8}$	$3,16 \cdot 10^{-13}$

Problema 3.

Las reacciones de combustión son aquellas en las que se produce la oxidación de una sustancia, por reacción de esta con oxígeno molecular acompañada de gran desprendimiento de calor y a veces de llama, lo que justifica su nombre.

Para medir los calores de combustión se emplea la bomba calorimétrica que es un recipiente de paredes metálicas resistentes, que se puede cerrar herméticamente, y donde se introduce una muestra de masa conocida de la sustancia, mezclada con oxígeno a una presión de varias atmósferas, después de eliminar el aire, para garantizar la total combustión de la muestra. La bomba va instalada en un calorímetro de agua, perfectamente termostataado, y la combustión se inicia mediante ignición con un conductor eléctrico en cortocircuito. El calor desprendido se mide por la elevación de la temperatura del agua del calorímetro, tras realizar los ajustes necesarios para relacionar esta variación de temperatura con el calor desprendido en el proceso.

Se queman en una bomba calorimétrica 0,2840 g de acetona líquida. La capacidad calorífica total de la bomba es de $2.817 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Durante el experimento se observa una elevación de la temperatura desde $18,57$ a $20,26$ °C. **1) Calcular el calor de combustión en la bomba calorimétrica expresado en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ de sustancia.**

Puesto que la bomba calorimétrica, dentro de la cual se produce la combustión, es un recipiente de paredes rígidas, **2) ¿qué propiedad termodinámica se mide directamente a partir del calor de combustión?**

3) Calcular la variación de energía interna por mol de acetona. (Justificar el signo, + ó -, que corresponde a esta variación).

4) Escribir la reacción que ocurre en el interior de la bomba calorimétrica, indicando el estado físico de reactivos y productos a $293,41 \text{ K}$.

5) ¿Hay variación de presión en el interior de la bomba calorimétrica? ¿Por qué?

La relación que existe entre los calores de reacción a volumen y a presión constantes se puede establecer si se parte de la propia definición de entalpía como función transformada de Legendre respecto a la energía interna, que una vez integrada entre los estados inicial y final de la reacción, resulta:

$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta(PV)$. Despreciando el volumen ocupado por las sustancia líquidas presentes en el sistema y admitiendo comportamiento ideal para las gaseosas: **6) calcular la entalpía molar de la reacción de combustión, $D_c H$ para $T = 293,41 \text{ K}$.**

La ecuación de Kirchhoff permite el cálculo de la entalpía de reacción a T_2 si se conoce a T_1 y se dispone de datos de la capacidad calorífica de reactivos y productos en función de la temperatura, que en este caso son de la forma $C_p^0 = a + bT + cT^2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ver tabla de datos).

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int \Delta_r C_p^0 dT \quad \text{donde} \quad \Delta_r C_p^0 = \sum \nu_i C_{p,i}^0(\text{productos}) - \sum \nu_i C_{p,i}^0(\text{reactivos})$$

siendo ν_i los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos, respectivamente.

7) Calcular la expresión de $D_c C_p^0$, para esta reacción.

Datos: Constantes a, b, c de la función $C_p^0 = a + bT + cT^2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Sustancias	a	$10^{-3}\cdot b$	$10^{-5}\cdot c$
$\text{O}_2(\text{g})$	29,96	4,18	-1,67
$\text{CO}_2(\text{g})$	44,23	8,79	-8,62
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	74,48	-	-
$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3(\text{l})$	99,32	-	-

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Problema 4.

La reacción del alqueno terminal A (C_4H_8) con ácido bromhídrico concentrado conduce a la adición de HBr al doble enlace generando un compuesto B, que presenta un grupo terc-butilo en su estructura. La reacción de B con cianuro potásico en medio ácido diluido produce el nitrilo C (C_5H_9N), a partir del cual se puede obtener el ácido 2,2-dimetilpropanoico D ($C_5H_{10}O_2$).

a) Escribir las fórmulas y dar el nombre sistemático de todos los posibles isómeros estructurales y geométricos de A.

b) Calcular la fórmula empírica de B sabiendo que contiene 35,04% de carbono, 6,57 % de hidrógeno y 58,39 % de bromo.

c) Dibujar las estructuras de A, B, C y D.

Un estudiante que llevó a cabo la anterior secuencia de reacciones comenzando con 5,6 litros de A, medidos en condiciones normales de presión y temperatura, obtuvo 8,5 gramos de D.

d) Calcular el rendimiento global del proceso.

Usando una serie similar de reacciones es posible obtener el ácido 2-metilbutanoico E ($C_5H_{10}O_2$).

e) Dar la estructura de los hidrocarburos de partida que podrían ser utilizados para producir el ácido E.

Pesos atómicos: C=12,00; H=1,01; Br=79,90