

XXXI OLIMPIADA QUÍMICA ARAGÓN 2018

PROBLEMAS

PROBLEMA 1

1.- El monóxido de nitrógeno es un contaminante habitual que se puede formar en las combustiones con aire. Sabiendo que a 1200 K el equilibrio $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ tiene una variación de entropía estándar de $13,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y una variación de entalpía estándar de $90,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcule:

a) La constante del equilibrio anterior a 1200 K.

b) La presión parcial de NO al establecerse el equilibrio a 1200K, cuando se parte inicialmente de una mezcla del 21 % en volumen de O_2 y del 79 % en volumen de N_2 a presión atmosférica.

Datos: $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

PROBLEMA 2

2.- Se dispone de una disolución de ácido clorhídrico de densidad $1,19 \text{ g/mL}$ que contiene un 37 % en peso de ácido puro.

a) Calcula la pureza de una muestra de hidróxido de sodio si se necesitan 100 mL de disolución del ácido comercial para neutralizar 63 g de dicha muestra.

b) Calcula el pH de la disolución resultante de añadir 22 g de la muestra impura de hidróxido de sodio a 40 mL de ácido clorhídrico comercial y diluir la mezcla hasta un volumen de 1 L.

c) Si se mezclan 25 mL de la disolución de comercial de ácido clorhídrico con 19 mL de disolución de amoníaco de densidad $0,9 \text{ g/mL}$ y 30 % de riqueza en peso y todo se diluye con agua hasta 100 mL de volumen ¿cuál será el pH de la disolución resultante?

Datos: $K_b(\text{NH}_3) = 1,8 \times 10^{-5}$,

Masas atómicas: Cl = 35,5; H = 1; Na = 23; O = 16; N = 14

PROBLEMA 3

3.- Las mezclas de termita se utilizan en algunas soldaduras debido al carácter fuertemente exotérmico de la reacción que se produce. Estas mezclas consisten en óxido de hierro(III) y aluminio que dan lugar a óxido de aluminio y hierro metálico.

Para llevar a cabo una soldadura se va a emplear un aluminio de un 90 % de pureza contaminado por material inerte y una mezcla de óxidos, en la que sólo el 70 % es óxido de hierro(III).

a) Si para una soldadura se necesita una energía de 1000 KJ en forma de calor ¿qué masa del aluminio disponible hay que emplear teniendo en cuenta que la energía desprendida en la reacción sólo el 80 % es aprovechado en forma de calor?

b) Para asegurar la reacción completa de todo el aluminio se usa un exceso del 20 % de óxido de hierro (III). ¿Qué cantidad de la mezcla de óxidos habrá que utilizar para la reacción del apartado a)?

Datos: Entalpías de formación $\Delta H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

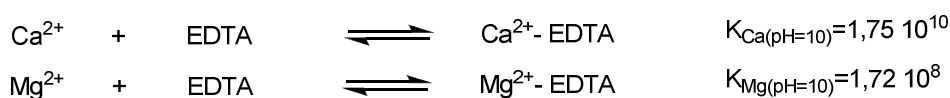
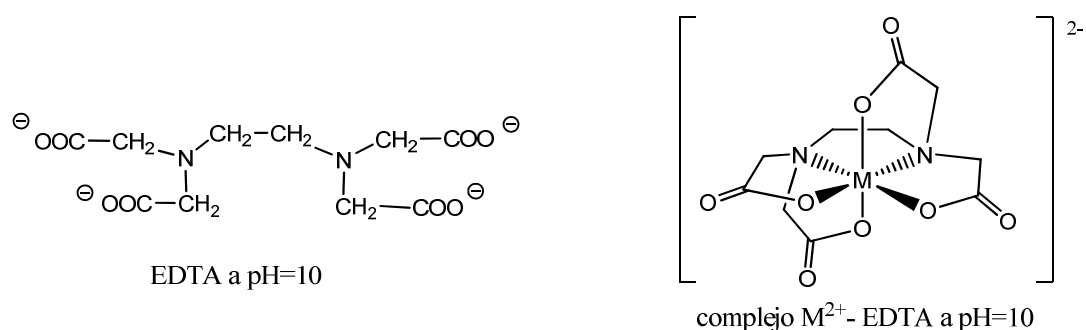
Masas atómicas O= 16; Al= 27; Fe=55,6

CASO PRÁCTICO

Se pretende determinar la dureza del agua de grifo de la ciudad de Zaragoza. La dureza indica la cantidad total de iones alcalinotérreos presentes en el agua, entre los cuales calcio y magnesio son los más abundantes. Para cuantificar estos cationes se lleva a cabo una valoración complexométrica (valoración de un metal por formación de complejos con un ligando). El punto final en este tipo de valoraciones se determina utilizando indicadores que cambian de color en presencia o en ausencia de cationes libres.

Fundamento teórico:

El ácido poliprótico etilendiaminetetraacético (EDTA) actúa como un ligando polidentado frente a numerosos iones metálicos en función del pH del medio, dando lugar a diferentes complejos quelatos de distinta estabilidad. A pH=10, los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} forman compuestos quelatos estables de estequiometría 1:1.



Aunque las constantes de formación de los complejos con magnesio y calcio no son iguales, si ambos cationes están presentes en una mezcla es difícil ver el punto final de cada valoración por separado, así que se valoran de forma conjunta, calculando entonces la **dureza total** del agua.

También se puede determinar por complexometría la dureza debida únicamente al magnesio o al calcio (**durezas parciales**). Para ello es necesario eliminar uno de los cationes por formación de un compuesto insoluble (oxalato de calcio para eliminar el calcio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para eliminar el magnesio) y valorar sólo el catión que queda. Si hemos determinado por valoración la dureza total y la dureza parcial de un catión, podemos conocer la concentración del otro catión haciendo unos sencillos cálculos.

En nuestro caso haremos dos valoraciones:

- **Dureza total:** se realizará una valoración de los cationes calcio y magnesio con una disolución de EDTA de concentración conocida, manteniendo el pH=10. La disolución de EDTA se prepara a partir de la sal disódica del ácido etilendiaminetetraacético. El pH se mantiene con una disolución tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. Como indicador se utilizará Eriocromo NegroT que a pH básico es de color azul puro, pero en presencia de cationes Ca^{2+} o Mg^{2+} es de color rojo vino.
- **Contenido en magnesio:** se realizará una precipitación selectiva de los iones calcio calentando la muestra con una disolución de oxalato de sodio y eliminando el oxalato de calcio formado por filtración. Se valorará entonces el magnesio con el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior.

Material:

Un matraz aforado de 100 mL
Un matraz aforado de 250 mL
Un matraz aforado de 50 mL
Cuatro erlenmeyer de 100 mL
Vasos de precipitado de 100mL y 400 mL
Pipetas de 2, 10, 25 y 50 mL
Probeta 100 mL
Embudo cónico y filtro de pliegues
Bureta con pie, pinzas y nueces
Balanza analítica

Reactivos

- Sal disódica de EDTA dihidratada (M=372,24)
- Cloruro de amonio (M= 53,49)
- Disolución concentrada de NH_3 (25% en peso, $d= 0,905$)
- Oxalato de sodio (M= 133,96)
- Negro de eriocromo T (disolución 0,5% en trietanolamina)

Procedimiento experimental:

1. Preparar las disoluciones:

A- Disolución patrón 0.01 M de la sal disódica de EDTA (100 mL).

B- Disolución reguladora $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, pH = 10 (25 mL). Preparación: 1,6 g de NH_4Cl y 14 mL de disolución concentrada de NH_3 , llevar a 25 mL

C- Disolución precipitante de los iones calcio: 0,32 g de oxalato de sodio en 50 mL.

2. Valoraciones complexométricas:

Las dos valoraciones se hacen por duplicado y se promedia el valor obtenido.

● **Determinación de la dureza total**

- Pipetear 25 mL del agua problema en un erlenmeyer y añadir aproximadamente 25 mL de agua destilada.
- Añadir 2 ml de la disolución reguladora
- Añadir 2 gotas de la disolución de indicador Eriocromo Negro T al erlenmeyer.
- Valorar con la solución de EDTA hasta que el color de la solución cambie de color rosa a azul.

● **Determinación del magnesio.**

- Pipetear 50 mL del agua problema en un vaso de precipitados y añadir 10 mL de solución precipitante de calcio, agitar bien.
- Dejar la solución en reposo 10 minutos. Filtrar con papel de filtro y embudo para retirar el oxalato cálcico que habrá precipitado, recogiendo la disolución en un erlenmeyer.
- Añadir **4 ml** de la disolución reguladora
- Añadir 2 gotas de la disolución de indicador Eriocromo Negro T al erlenmeyer.
- Valorar con la solución de EDTA hasta que el color de la solución cambie de color rosa a azul

Resultados experimentales:

- **Determinación de la dureza total:** mL consumidos de disolución de EDTA 0,01M
Experimento 1: 5,40 mL
Experimento 2: 5,35 mL
- **Determinación de magnesio:** mL consumidos de disolución de EDTA 0,01M
Experimento 1: 1,80 mL
Experimento 2: 1,90 mL

Cálculo de la dureza y otras cuestiones

- 1) Calcula la cantidad de sal disódica de EDTA que has tenido que pesar para preparar la disolución patrón
- 2) Calcula la molaridad de la disolución de oxalato de sodio.
- 3) A la vista de las constantes de formación de los complejos Ca/Mg-EDTA, ¿cuál de los cationes será el último en terminar de complejarse con EDTA a pH=10?
- 4) Con los datos obtenidos en la parte experimental, completa las tablas

Experimento	Volumen de muestra (mL)	Volumen de EDTA añadido (mL)	[Ca ²⁺]+ [Mg ²⁺] (mmol/L)
Dureza total 1			
Dureza total 2			
Dureza total (promedio)			

Experimento	Volumen de muestra (mL)	Volumen de EDTA añadido (mL)	[Mg ²⁺] (mmol/L)
Contenido en magnesio 1			
Contenido en magnesio 2			
Contenido en magnesio (promedio)			

- 5) Calcula el contenido en calcio de la muestra de agua (en mmol/L)
- 6) Expresa la dureza del agua en distintas unidades

La **dureza total** ([Ca²⁺] + [Mg²⁺]) es la concentración que sale directamente de la valoración conjunta de los dos iones. Se expresa como **concentración de CaCO₃** (es decir, como si toda la dureza fuera debida exclusivamente a los iones Ca²⁺ provenientes de esta sal). Esta concentración [CaCO₃] se suele dar en mmol/L, en mg/L o en grados franceses (1°F= 10 mg/L CaCO₃).

Las **durezas parciales** (cálcica o magnésica) también se pueden expresar en diferentes formas. Una forma común es dar el contenido en mg/L del catión correspondiente.

Teniendo en cuenta estos datos, expresa las durezas totales y parciales obtenidas a partir de la muestra de agua del grifo en las unidades que correspondan y compáralas con los datos aportados por el Ayuntamiento de Zaragoza.

Dureza total			
$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ (mmol/L)	mmol/L de CaCO_3	mg/L de CaCO_3	°F

Durezas parciales			
$[\text{Ca}^{2+}]$ (mmol/L)	mg/L de Ca^{2+}	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mmol/L)	mg/mL de Mg^{2+}

*Datos obtenidos del Instituto Municipal de Salud Pública del Ayuntamiento de Zaragoza (enero 2018):

Dureza del agua: 21,2°F

Ca: 71 mg/L

Mg 9 mg/L.

- 7) Para confirmar la concentración de calcio en la muestra de agua se valora una muestra adicional de 25 mL poniéndola a pH=12 por adición de 1 mL de una disolución de KOH 20% para que precipite todo el magnesio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Se filtra, se añaden unas gotas de indicador y se valora la disolución resultante. Conociendo los datos aportados por el Ayuntamiento de Zaragoza, ¿cuántos mL de solución de EDTA crees que se van a necesitar para que se produzca el viraje de color?
- 8) Se pesan 0,4034 g de CaCO_3 , se disuelven en 1 mL HCl 12M y se diluye a 500 mL. Se toma una alícuota de 50 mL, se le añaden 2 mL de disolución reguladora de pH y unas gotas de indicador. Su valoración requiere 39,70 mL de la solución de EDTA que has preparado para el viraje de color. Calcula la molaridad exacta (cinco decimales) de la solución de EDTA.

Datos adicionales:

Ca, M=40,1

Mg, M= 24,3

C, M= 12,0

O, M= 16,0

N, M=14,0

H, M=1,0