

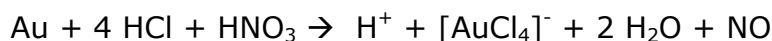


Ejercicio 1 (40 puntos).

El oro es un metal precioso de color amarillo. Como en estado puro es muy blando, generalmente se endurece con otros metales como el cobre y la plata. La pureza de la aleación se expresa en “quilates”, que significa el número de partes en peso de oro en 24 partes en peso de aleación. Por ejemplo, el “oro 18 quilates” contiene 75 % en peso de oro.

El oro es uno de los elementos menos reactivos. No obstante, una mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico concentrados (agua regia) disuelve el metal formando el ión complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ y generando agua y óxido nítrico (NO) gaseoso.

(a) Escribe la ecuación balanceada que representa dicha reacción.



(b) En esta reacción ocurre un proceso de óxido-reducción. Identifica la especie que se oxida y la que se reduce, indicando en cada caso los números de oxidación inicial y final.

La especie que se oxida es Au:
pasa de número de oxidación 0 a +3

La especie que se reduce es el HNO_3 :
el N pasa de número de oxidación +5 a +2.

Cuando Alemania invadió Dinamarca durante la Segunda Guerra Mundial, el químico húngaro George de Hevesy disolvió las medallas de los premios Nobel de Max von Laue y James Franck en agua regia, para así evitar que las robaran. Colocó esta solución en una estantería de su laboratorio en el Instituto Niels Bohr. Después de la Segunda Guerra Mundial, el oro fue devuelto a la Real Academia de las Ciencias de Suecia y la Fundación Nobel entregó nuevas medallas a von Laue y a Franck.

(c) Si se disuelve una medalla de 200,0 g de oro 23 quilates, en una mezcla de 200,0 mL de ácido nítrico ($\delta = 1,50 \text{ g/mL}$; 99 % de HNO_3 en masa) y 600,0 mL de ácido clorhídrico ($\delta = 1,18 \text{ g/mL}$; 36% de HCl en masa), y se agrega agua a la solución resultante hasta alcanzar un volumen final de 1000,0 mL:



- i. Calcula la concentración de $[\text{AuCl}_4]^-$ en la solución final.

En primer lugar hay que establecer cuál es el reactivo limitante:

$$\begin{aligned} \text{Moles de Au} &= (200,0 \text{ g} / 197 \text{ g mol}^{-1}) \cdot (23/24) \\ &= 0,97 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de HNO}_3 &= (200,0 \text{ mL} \cdot 1,50 \text{ g mL}^{-1}) \cdot (0,99 / 63 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 4,7 \text{ moles} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Moles de HCl} &= (600,0 \text{ mL} \cdot 1,18 \text{ g mL}^{-1}) \cdot (0,36 / 36,5 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 7,0 \text{ moles} \end{aligned}$$

Por lo tanto, dado que $4,7 \text{ moles} > 0,97 \text{ moles}$ y que $(7,0 \text{ moles} / 4) > 0,97 \text{ moles}$, el reactivo limitante es Au.

La concentración de $[\text{AuCl}_4]^-$ en la solución final será:

$$(0,97 \text{ moles de Au} / 1,00 \text{ L}) \cdot (1 \text{ mol de } [\text{AuCl}_4]^- / \text{mol de Au}) = \underline{0,97 \text{ M}}$$

- ii. Si se eliminan los gases presentes en el sistema una vez completada la reacción y se recogen en un recipiente de 50 L previamente evacuado, calcula la presión resultante a 25 °C.

La presión total estará dada por la presión parcial de NO (P_{NO}) y la presión de vapor de agua (P_{vap}).

$$\text{Moles de NO} = \text{Moles de Au} = 0,97 \text{ moles}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{NO}} &= n R T / V \\ &= 0,97 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} / 50 \text{ L} \\ &= 0,47 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{vap}} &= 23,756 \text{ Torr} \cdot (1,00 \text{ atm} / 760 \text{ Torr}) \\ &= 0,03 \text{ atm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Presión total} &= P_{\text{NO}} + P_{\text{vap}} \\ \text{Presión total} &= \underline{0,50 \text{ atm}} \end{aligned}$$

- (d) Para recubrir con oro una pieza metálica, se utiliza esta última como cátodo de una celda electrolítica que contiene una solución de HAuCl_4 . Calcula qué masa de oro se depositará si se hace circular una corriente de 1 amperio durante 10 minutos.



La carga (Q) que se hizo circular es:

$$\begin{aligned} Q &= i \cdot t \\ &= 1 \text{ C seg}^{-1} \cdot 10 \text{ min} \cdot (60 \text{ seg} / \text{min}) \\ &= 600 \text{ C} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masa de Au depositada} &= \frac{600 \text{ C}}{96487 \text{ C/mol e}^-} \cdot \frac{1 \text{ mol Au}}{3 \text{ moles e}^-} \cdot \frac{197 \text{ g Au}}{\text{mol Au}} \\ &= \underline{0,41 \text{ g Au}} \end{aligned}$$

Ejercicio 2 (30 puntos).

Una muestra de 10,00 mL de solución acuosa de hidróxido de potasio fue neutralizada con 12,50 mL de una solución de ácido nítrico 0,0960 mol/L.

(a) ¿Cuál es la concentración de KOH en la muestra?

$$\begin{aligned} \text{Concentración de KOH en la muestra} &= V_{\text{HNO}_3} \cdot C_{\text{HNO}_3} / V_{\text{KOH}} \\ &= (12,50 \text{ mL} \cdot 0,0960 \text{ mol/L}) / 10,00 \text{ mL} \\ &= \underline{0,120 \text{ mol/L}} \end{aligned}$$

(b) ¿Cuál fue el pH de la solución resultante en el punto de equivalencia?

El pH de la solución resultante en el punto de equivalencia fue 7,0 (neutralización de base fuerte con ácido fuerte, ácido y base conjugados son sumamente débiles).

(c) ¿Qué habría ocurrido si en lugar de tratarse de una solución de hidróxido de potasio, la muestra hubiera consistido en 10,00 mL de una solución de NH_4OH ($K_b = 1,8 \times 10^{-5}$) de igual concentración? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:



- i. Se habría consumido un volumen menor de titulante (HNO_3), puesto que el NH_4OH es una base débil y, por lo tanto, se disocia parcialmente en solución.
- ii. Se habría consumido el mismo volumen de solución de ácido nítrico.
- iii. Se habría consumido un volumen mayor de titulante para llegar al punto de equivalencia.

(d) Se quiere preparar una solución de pH 10 a partir de la solución de KOH del ítem a. ¿Qué volumen de muestra se necesitará para preparar 1,00 L?

Para obtener una solución de pH 10, la concentración final de H^+ debe ser 10^{-10} M y la concentración de OH^- debe ser 10^{-4} M.

Por lo tanto, el volumen necesario (V) será:

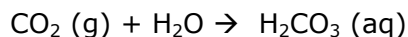
$$V = 10^{-4} \text{ M} \cdot 1000 \text{ mL} / 0,120 \text{ M} \\ = \underline{0,83 \text{ mL}}$$

(e) ¿Qué habría ocurrido si en lugar de utilizar la solución de KOH, se hubiera preparado la solución de pH 10 a partir de la solución de NH_4OH de igual concentración que la muestra? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. Se habría consumido un volumen menor de solución de NH_4OH , puesto que al tratarse de una base débil, ésta se disocia parcialmente en solución.
- ii. Se habría consumido el mismo volumen de solución de NH_4OH , ya que ambas soluciones tienen igual concentración.
- iii. Se habría consumido un volumen mayor de solución de NH_4OH .
- iv. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

(f) Una vez preparada la solución de hidróxido de potasio de pH 10, se colocan 10 mL de la misma en un vaso de precipitados y se mide el pH. Después de transcurridas algunas horas, se repite la medición y se observa que el valor disminuyó en 0,30 unidades de pH.

Escribe ecuaciones químicas que representen las reacciones que justifiquen lo ocurrido.



EJERCICIO 3 (30 puntos)

Dadas las siguientes afirmaciones, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

(a) “Al quemar 10 g de metano (CH_4) se genera más calor que al quemar 10 g de propano (C_3H_8)”.

i. Correcto, ya que el $\Delta_c H^\circ \text{CH}_4 (\text{g}, 298,15 \text{ K})$ es mayor que el $\Delta_c H^\circ \text{C}_3\text{H}_8 (\text{g}, 298,15 \text{ K})$.

ii. Incorrecto. Se genera más calor al quemar 10 g de propano, ya que el calor generado está relacionado con el número de enlaces C-H.

iii. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

(b) “La geometría predicha en base a la TREPEV para el metano (CH_4) y el ión carbonato (CO_3^{2-}) es similar”.

i. Correcto, ya que en ambas especies el carbono es el átomo central.

ii. Correcto, ya que ambas especies tienen geometría tetraédrica (en el ión carbonato el carbono está unido a tres átomos de oxígeno, pero tiene además un par de electrones libre).

iii. Incorrecto, puesto que en base a la TREPEV no puede predecirse la geometría de una especie iónica.

iv. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

(c) “Las siguientes sustancias están en orden de punto de ebullición creciente: CH_4 , H_2O , H_2S ”.

i. Correcto, ya que el C, el O y el S son no metales y se encuentran en orden de número atómico creciente.



ii. Incorrecto, el orden correcto es: CH₄, H₂S, H₂O.

iii. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

(d) El siguiente conjunto de átomos se encuentra en orden de radios atómicos crecientes:
F, O, S, As, Sr, Rb, Cs.

i. Correcto, ya que se encuentran ordenados según número atómico creciente.

ii. Correcto, ya que el radio atómico aumenta al descender en un grupo y, para los elementos de los grupos s y p, el radio atómico disminuye de izquierda a derecha en un período.

iii. Incorrecto, el orden correcto es: O, F, S, As, Rb, Sr, Cs.

iv. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

Datos:

$$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1,00 \text{ atm} = 760 \text{ Torr}$$

$$\text{Presión de vapor de agua (sat) a } 25^\circ\text{C} = 23,756 \text{ Torr}$$

$$\text{Constante de Faraday (F)} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ \text{ CH}_4 (\text{g}, 298,15 \text{ K}): -890 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c H^\circ \text{ C}_3\text{H}_8 (\text{g}, 298,15 \text{ K}): -2220 \text{ kJ/mol}$$