

**Datos:**

1 atm  $\equiv$  1,01325 bar  $\equiv$  101325 Pa  $\equiv$  760 Torr; 1 Pa  $\equiv$  1 N m<sup>-2</sup>  $\equiv$  1 J m<sup>-3</sup>

$R = 0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \equiv 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; 0 °C  $\equiv$  273,15 K

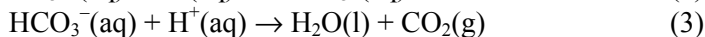
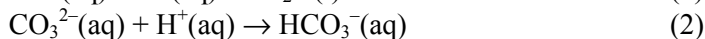
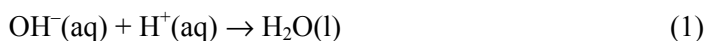
$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

1 año = 365 d; 1 d = 24 h; 1 h = 60 min; 1 min = 60 s.

**Problema 1. (30 Puntos)**

El uso de dos indicadores distintos posibilita el análisis cuantitativo de ciertas mezclas mediante una volumetría ácido-base. La reacción entre el hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico ocurre en una sola etapa, mientras que la reacción entre el carbonato de sodio y el ácido clorhídrico (que ya fuera presentada en el examen Zonal), ocurre en dos etapas, con el ion hidrógenocarbonato como producto intermedio.

Las ecuaciones químicas iónicas correspondientes a las reacciones descritas son:



Cuando se utiliza a la fenolftaleína como indicador, el punto final se observa tan pronto se completan las reacciones (1) y (2). Cuando se utiliza al naranja de metilo como indicador, el punto final se observa cuando se completan las tres reacciones.

Se dispuso de dos mezclas de sustancias sólidas. La mezcla **A** contenía carbonato de sodio e hidrógenocarbonato de sodio. La mezcla **B** contenía carbonato de sodio e hidróxido de sodio.

Una de estas mezclas se disolvió en agua deionizada y se llevó la solución resultante hasta un volumen final de 100,0 cm<sup>3</sup>. De aquí se separaron dos alícuotas, cada una de 20,00 cm<sup>3</sup> y ambas se valoraron con ácido clorhídrico 0,200 mol/dm<sup>3</sup>. En la primera valoración se utilizó fenolftaleína como indicador, requiriéndose 36,15 cm<sup>3</sup> de ácido para alcanzar el punto final. En la segunda valoración se utilizó naranja de metilo como indicador, requiriéndose 43,80 cm<sup>3</sup> del ácido para alcanzar el punto final.

**1.1.** ¿Cuál muestra, **A** o **B**, fue analizada? Mostrar el razonamiento efectuado.

Sean  $V(\text{CO}_3^{2-})$ ,  $V(\text{HCO}_3^-)$  y  $V(\text{OH}^-)$  los volúmenes para neutralizar las especies correspondientes.

Supongo que se trata de la muestra **A**. Se gastarían:

Fenolf.)  $V(\text{CO}_3^{2-})$ ; Naranja)  $2 V(\text{CO}_3^{2-}) + V(\text{HCO}_3^-)$

$$\Delta V (\text{N-F}) = \underline{V(\text{CO}_3^{2-}) + V(\text{HCO}_3^-)}$$

Supongo que se trata de la muestra **B**. Se gastarían:

Fenolf.)  $V(\text{CO}_3^{2-}) + V(\text{OH}^-)$ ; Naranja)  $2 V(\text{CO}_3^{2-}) + V(\text{OH}^-)$

$$\Delta V (\text{N-F}) = \underline{V(\text{CO}_3^{2-})}$$

Si  $\Delta V < V_{\text{gastado}}$  en la 1ª valoración  $\Rightarrow$  B.

$$\Delta V = 43,80 \text{ mL} - 36,15 \text{ mL} = 7,65 \text{ mL} < 36,15 \text{ mL}$$

$\Rightarrow$  se trata de la mezcla B.

1.2. Calcular las masas de ambos componentes en la mezcla original utilizada.

Volumen de HCl 0,200 mol/L gastado para neutralizar  $\text{OH}^-$ ,  
36,15 mL – 7,65 mL = 28,50 mL.

$$M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g/mol}$$

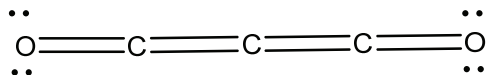
$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol}$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,200 \text{ mol} \times \frac{28,5 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \times 40,0 \text{ g/mol} = \boxed{1,14 \text{ g}}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,200 \text{ mol} \times \frac{7,65 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{100 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} \times 106 \text{ g/mol} = \boxed{0,811 \text{ g}}$$

El  $\text{CO}_2$ , un producto de la reacción (3), es uno de los dos óxidos de carbono más estables. Otros óxidos de este elemento, de estabilidad considerablemente menor, incluyen al  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_5\text{O}_2$  y  $\text{C}_{12}\text{O}_9$ . El primero de ellos,  $\text{C}_3\text{O}_2$ , denominado “subóxido de carbono”, se obtiene por deshidratación del ácido malónico ( $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , un ácido débil diprótico) a baja presión y sobre  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  a 140 °C.

1.3. Sabiendo que en el  $C_3O_2$  hay sólo dos enlaces C–O equivalentes entre sí, dibujar la estructura de Lewis para el subóxido de carbono y predecir su geometría según la TREPEV.



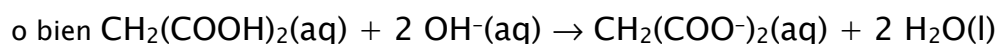
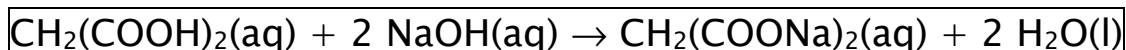
Geometría: lineal (dos grupos de electrones en cada carbono, sin electrones no enlazados sobre los mismos)

1.4. Escribir una ecuación química balanceada que represente la reacción de deshidratación del ácido malónico.



1.5. Calcular el volumen de solución acuosa de hidróxido de sodio  $0,1135 \text{ mol/dm}^3$  necesario para neutralizar completamente una alícuota de  $15,00 \text{ cm}^3$  de una solución preparada disolviendo  $1,5876 \text{ g}$  de ácido malónico puro en  $550,0 \text{ cm}^3$  de agua. Escribir la ecuación química balanceada que represente a la reacción de neutralización completa.

$$M(\text{CH}_2(\text{COOH})_2) = 104 \text{ g/mol}$$



$$2 \times \frac{1,5876 \text{ g}}{104 \text{ g/mol}} \times \frac{15,0 \text{ mL}}{550 \text{ mL}} = \frac{0,1135 \text{ mol}}{1000 \text{ mL}} \times V \Rightarrow \boxed{V = 7,34 \text{ mL}}$$

Momentos antes de realizar las valoraciones anteriores, el operador observó en el droguero que la etiqueta de una botella que contenía una solución acuosa estaba dañada. Sólo podía leerse el valor de la concentración, expresada en mol/dm<sup>3</sup>. Dado que había un pH-metro disponible, pudo verificar que la concentración de iones hidrógeno de la solución (que resultó ser una solución de un ácido diluido) era igual al valor de concentración del soluto (que llamaremos  $c_{\text{ácido}}$ ) indicado en la etiqueta.

$c_{\text{ácido}}$  es la concentración del soluto relacionada con la cantidad de ácido que se disolvió en agua para preparar la solución.

- 1.6. Escribir las fórmulas de 4 (cuatro) ácidos que pudieron estar presentes en la solución si el pH hubiera variado en 1,00 unidad luego de diluir la solución a un décimo de la concentración indicada en la etiqueta.

HCl

HBr

HNO<sub>3</sub>

HClO<sub>4</sub>

- 1.7. ¿Pudo ser posible que la solución contuviera ácido sulfúrico ( $pK_{a,2} = 1,99$ )? Responder afirmativa o negativamente. Elegir aquella/s opción/es que sirva/n al propósito de avalar la respuesta.

SÍ

NO

Elegir aquella/s opción/es que sirva/n al propósito de avalar la respuesta anterior.

$c_{\text{ácido}} < [\text{H}_3\text{O}^+]$

$c_{\text{ácido}} < [\text{HSO}_4^-]$

$c_{\text{ácido}} < [\text{SO}_4^{2-}]$

$pK_{a,1} \approx pK_{a,2}$

**Problema 2. (20 Puntos)**

Los dragones son capaces de exhalar fuego debido a que las bacterias parásitas que viven en sus intestinos y pulmones producen gases inflamables. Si un dragón exhala profundamente, el gas puede encenderse debido a la fricción de éste contra las ásperas paredes de su laringe. Hay diversas clases de dragones, cada una de las cuales es anfitriona de especies distintas de bacterias parásitas. Tres de las diez clases que aparecen en la saga de Harry Potter incluyen al Colacuerno Húngaro (“A”), al Galés Verde Común (“B”) y al Diente de Víbora Peruano (“C”).



El gas exhalado por el dragón “A” contiene 25 % en moles de hidrógeno; el gas exhalado por el dragón “B” contiene 30 % en moles de metano y el gas exhalado por el dragón “C” contiene 20 % en moles de sulfuro de hidrógeno. El gas exhalado por todas las especies de dragones contiene 15 % en moles de oxígeno. El volumen promedio de los pulmones de cada dragón es de  $5,10 \text{ m}^3$  y, debido a las altas presiones que ocurren cuando éstos exhalan, el volumen molar del gas contenido en sus pulmones es de  $15,0 \text{ dm}^3/\text{mol}$ .

Entalpías de combustión:

$$\Delta_c H (\text{H}_2) = -240 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c H (\text{CH}_4) = -800 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_c H (\text{H}_2\text{S}) = -520 \text{ kJ/mol}$$

2.1. Calcular la cantidad total de gas, en moles, contenida en los pulmones de un dragón.

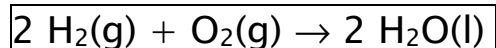
$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{5,10 \times 10^3 \text{ dm}^3}{15 \text{ dm}^3/\text{mol}} = 340 \text{ mol}$$

2.2. Calcular la cantidad de oxígeno, en moles, contenida en los pulmones de un dragón.

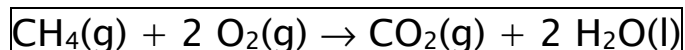
$$n_{\text{O}_2} = 0,15 \times n = 51 \text{ mol}$$

2.3. Escribir ecuaciones químicas que describan la combustión completa del gas inflamable exhalado por los dragones “A”, “B” y “C”, respectivamente.

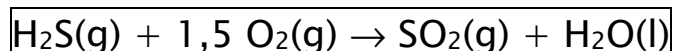
Dragón "A":



Dragón "B":



Dragón "C":



2.4. Calcular la cantidad adicional de oxígeno requerida para la combustión completa de una exhalación de los dragones "A", "B" y "C", respectivamente.

Dragón "A":

No se requiere, dado que el hidrógeno es limitante.

Dragón "B":

Exhala  $(340 \times 0,30)$  mol  $\text{CH}_4 = 102$  mol  $\text{CH}_4$

Se requieren 204 mol  $\text{O}_2$ ;

Adicional =  $204 - (340 \times 0,15) = 153$  mol  $\text{O}_2$

Dragón "C":

Exhala  $(340 \times 0,20)$  mol  $\text{H}_2\text{S} = 68$  mol  $\text{H}_2\text{S}$

Se requieren 102 mol  $\text{O}_2$ ;

Adicional =  $102 - (340 \times 0,15) = 51$  mol  $\text{O}_2$

2.5. Calcular la energía liberada durante la combustión completa de una exhalación de los dragones "A", "B" y "C", respectivamente, suponiendo disponibles las cantidades de oxígeno calculadas en el inciso anterior.

Dragón "A":

$$(340 \times 0,25) \text{ mol H}_2\text{O} \times (-240 \text{ kJ/mol}) = \boxed{20400 \text{ kJ}}$$

Dragón "B":

$$(340 \times 0,30) \text{ mol CH}_4 \times (-800 \text{ kJ/mol}) = \boxed{81600 \text{ kJ}}$$

Dragón "C":

$$(340 \times 0,20) \text{ mol H}_2\text{S} \times (-520 \text{ kJ/mol}) = \boxed{35360 \text{ kJ}}$$

- 2.6. Escribir una ecuación química balanceada para la combustión del gas combustible exhalado por el dragón "B", en las condiciones descritas en el enunciado.



**Problema 3. (20 Puntos)**

Un compuesto intermetálico es aquel constituido solamente por metales.

Se describe a continuación el procedimiento para obtener un compuesto intermetálico **B**:

1) El  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  reacciona con el  $\text{Au}(\text{OH})_3$  en una relación estequiométrica de 3:1 en moles para formar el compuesto intermedio **A**. Se determinó que **A** contiene en su fórmula  $\text{OH}^-$  como única especie oxigenada.

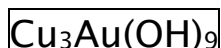
2) Una masa de 0,541 g de **A** (correspondiente a 1 mmol) se descompuso por reacción con exceso de hidrógeno a 500 °C para producir al compuesto intermetálico **B** y agua, obteniéndose 0,162 g de esta última. El análisis elemental de **B** reveló que tiene un 50,8 % en masa de Au.

3.1. Deducir la unidad fórmula del compuesto intermediario **A**. Mostrar el razonamiento efectuado.

La reacción de **A** con  $\text{H}_2$  produce 0,162 g  $\text{H}_2\text{O}$ , que corresponde a  $(0,162 \text{ g} / 18,0 \text{ g mol}^{-1}) = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2\text{O}$ .

De la información del enunciado, se deduce que el compuesto **A** contiene en su fórmula, entonces, 9 mmol de  $\text{OH}^-$  por mmol de compuesto.

Dado que la reacción entre  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  y  $\text{Au}(\text{OH})_3$  tiene una relación molar 3:1, una unidad fórmula razonable de **A** podría ser:



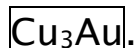
Dado que la masa molar de **A** es de 541 g/mol, se puede avalar la deducción:

$$\begin{aligned} M(\text{Cu}_3\text{Au}(\text{OH})_9) &= 3 \times M(\text{Cu}) + M(\text{Au}) + 9 \times M(\text{OH}^-) = \\ &= \underline{540,67 \text{ g/mol}} \end{aligned}$$

3.2. Deducir la fórmula mínima del compuesto intermetálico **B**. Mostrar el razonamiento efectuado.

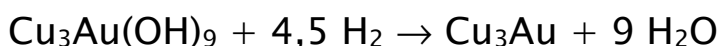


El compuesto **B** es intermetálico, por lo tanto **A** pierde los  $\text{OH}^-$  (dando agua) con lo cual la fórmula mínima razonable es:



Verificación: Como **B** tiene 50,8 % Au, el 49,2 % es Cu  $\Rightarrow$  Au (50,8/196,967 = 0,258) y Cu (49,2/63,546 = 0,774)  $\Rightarrow$  0,258/0,774 = 1/3.

- 3.3. Escribir ecuaciones químicas balanceadas que representen a las reacciones para la formación de los compuestos **A** y **B**.



- 3.4. Si la reacción de obtención de **B** descrita en 2) se realizó en un recipiente cerrado de 3,00 dm<sup>3</sup> empleándose 0,750 g de hidrógeno, calcular la presión parcial de este último una vez completada la reacción.

Se agregaron  $(0,750/2,02) = 0,371$  mol de  $\text{H}_2$ .

Reaccionaron 0,0045 mol  $\Rightarrow$  quedan 0,367 mol  $\text{H}_2$  luego de la reacción, por lo que su presión parcial es:

$$p(\text{H}_2) = \frac{n_{\text{H}_2}RT}{V} = \frac{0,367 \text{ mol } 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} 773 \text{ K}}{3,00 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \rightarrow \boxed{7,86 \text{ bar}}$$

**Problema 4. (30 Puntos)**

Muchos ríos pasan por áreas donde se realiza la minería del carbón o de minerales metalíferos. Sus aguas se tornan ácidas y contienen concentraciones altas de hierro disuelto y sulfatos (éstos, debido a que el carbón o ciertos minerales contienen azufre, el cual queda expuesto al oxígeno atmosférico o al oxígeno disuelto en las aguas naturales).

El mineral más común que contiene azufre es la pirita y se la considerará constituida sólo por  $\text{FeS}_2$  (el estado de oxidación del hierro es +2).

Cuando los ríos con aguas ricas en hierro desembocan en otros con menor contenido de hierro disuelto, éste precipita como *goetita*,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , cubriendo el fondo mientras que el agua sigue siendo ácida.

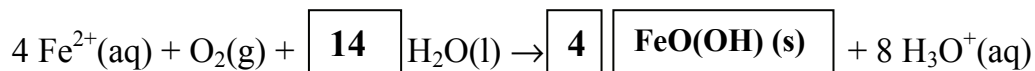
- 4.1. Completar la ecuación química siguiente, la cual representa la reacción por la cual se producen iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  durante la oxidación de la pirita para formar iones hierro(II) y aniones sulfato, identificando además a los agentes oxidante y reductor:



Agente oxidante:  $\text{O}_2$

Agente reductor:  $\text{FeS}_2 (\text{S}_2^{2-})$

- 4.2. Completar la ecuación química siguiente, la cual representa la reacción por la cual se producen más iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  cuando los iones hierro(II) se oxidan para formar *goetita*:



- 4.3. Calcular la cantidad de pirita que haría falta para llevar  $5,00 \text{ dm}^3$  de agua pura hasta  $\text{pH} = 3,00$  si la pirita se convirtiera completamente en *goetita*. (Suponer que no se producen aniones  $\text{HSO}_4^-$ ).

De los incisos 4.1 y 4.2, la relación  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{FeS}_2$  es 4:1.

( $M(\text{FeS}_2) = 120 \text{ g/mol}$ )

$5,00 \text{ dm}^3$  de agua a  $\text{pH} = 3,00$  requieren  $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$  obtenidos a partir de  $(5,00 \times 10^{-3} / 4) = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de pirita.

$\Rightarrow m(\text{FeS}_2) = 0,150 \text{ g}$

La concentración de hierro como hierro(II) en un arroyo pequeño es  $0,00835 \text{ mol/dm}^3$ . El arroyo desemboca en una laguna con un caudal de  $20,0 \text{ dm}^3/\text{min}$ . El agua del arroyo está aireada suficientemente como para que el 75 % de los iones hierro(II) se oxiden a iones hierro(III), los cuales al alcanzar la laguna precipitan de inmediato como *goetita*, la que, a su vez, se transforma completamente en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  transcurrido un cierto tiempo.

4.4. ¿Qué masa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se depositará en el fondo de la laguna en un período de dos años?

$$2 \text{ años} = 2 \times 365 \text{ d/año} \times 24 \text{ h/d} \times 60 \text{ min/h} = \\ = 1051200 \text{ min.}$$

$$\text{Fluyeron } 20 \text{ L/min} \times 1051200 \text{ min} = 21024000 \text{ L}$$

Cantidad de hierro(III) que alcanzó la laguna:

$$0,00835 \text{ mol/L} \times 0,75 \times 21024000 \text{ L} = 1,317 \times 10^5 \text{ mol}$$

La relación  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{FeO(OH)} = 2:1 \Rightarrow$  se depositaron

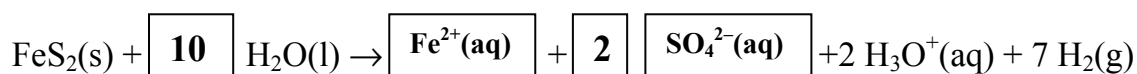
$6,583 \times 10^4 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3$  que corresponden a una masa de

**10,5 toneladas.**

La comprensión del proceso de precipitación de compuestos de hierro(III) y acidificación de aguas naturales ya descrito fue considerado para analizar procesos similares que pudieron haber ocurrido en el planeta Marte hace millones de años.

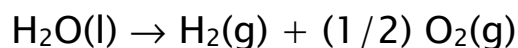
Si bien la escasa abundancia de oxígeno en la atmósfera marciana pudo limitar una rápida formación de los compuestos de hierro(III), se cree que la oxidación de la pirita iniciada por agua (que se supone existió en cantidad apreciable en el pasado) pudo ser posible a través de una reacción que produce, además de los productos señalados en el ítem 4.1, hidrógeno molecular.

4.5. Completar la ecuación química siguiente, que representa a la reacción antes descrita:



4.6. Calcular la masa de “pirita marciana” que producirá la misma cantidad de hidrógeno que el obtenido por electrólisis de una solución acuosa diluida de cloruro de sodio durante 50 horas a una corriente de 6,00 A.

La reacción global de la electrólisis es la descomposición del agua:



$$n(\text{H}_2) = \frac{I t}{z F} = \frac{6,00 \text{ A } 180000 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 5,60 \text{ mol}$$

La relación  $\text{H}_2/\text{FeS}_2$  es 7:1, por lo cual la masa de pirita que produce 5,60 mol de  $\text{H}_2$  es:

$$m(\text{FeS}_2) = (5,60 / 7) \text{ mol} \times 120 \text{ g/mol} = \boxed{96,0 \text{ g}}$$