



Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

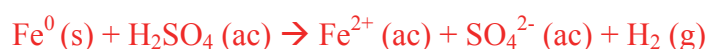
Ejercicio 1 (35 Puntos) (30 MARCAS TOTALES)

La obtención de aleaciones de metales, tales como el acero que resulta de combinar el hierro con pequeñas cantidades de otros elementos metálicos y carbono, permitió aumentar la dureza y resistencia a la corrosión de piezas metálicas. Algunos de los primeros aceros provienen del este de África y datan del 1400 a. C.

Los artesanos del hierro aprendieron a fabricar acero calentando hierro forjado y carbón vegetal en recipientes de arcilla durante varios días. Estas recetas ancestrales se mantenían en secreto, pues de ellas dependía en gran medida el éxito en la guerra y, por ello, se empleaba mucho esfuerzo en intentar descubrir la composición de los aceros utilizados en las espadas del ejército enemigo, en general sin éxito.

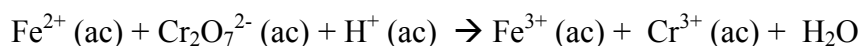
Para analizar químicamente la composición de una antigua espada china de la dinastía Han, se raspan virutas de la misma (peso de la muestra = 0,0648 g) y se disuelven en ácido sulfúrico diluido hasta un volumen final de 25,00 mL (solución M).

- a) Escribe la ecuación que representa a la reacción química que tiene lugar entre el hierro metálico y el ácido sulfúrico diluido, sabiendo que la misma ocurre con desprendimiento de gas hidrógeno y que en estas condiciones todo el hierro se encuentra disuelto como Fe^{2+} (catión ferroso).



(2 MARCAS TOTALES; si no aclaran estado de agregación, 1 marca)

- b) Para valorar la concentración de Fe^{2+} en solución, se titula la muestra con una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (dicromato de potasio). La reacción (no balanceada) que tiene lugar es:





b.1) Identifica la especie que se oxida y la que se reduce e indica sus números de oxidación inicial y final.

La especie que se oxida es Fe^{2+} , que pasa a Fe^{3+} (Nº oxidación +2 a +3)

La especie que se reduce es $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que pasa a Cr^{3+} (Nº oxidación +6 a +3)

(4 MARCAS TOTALES; 1 marca por la identificación de cada especie y la asignación correcta de su número de oxidación)

b.2) Balancea la ecuación.



(3 MARCAS TOTALES; 1.5 marcas por el balance de cada hemirreacción)

c) Calcula la concentración de Fe^{2+} en la solución M, sabiendo que en la valoración de 10,00 mL de solución M se consumieron 7,45 mL de solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0100 M.

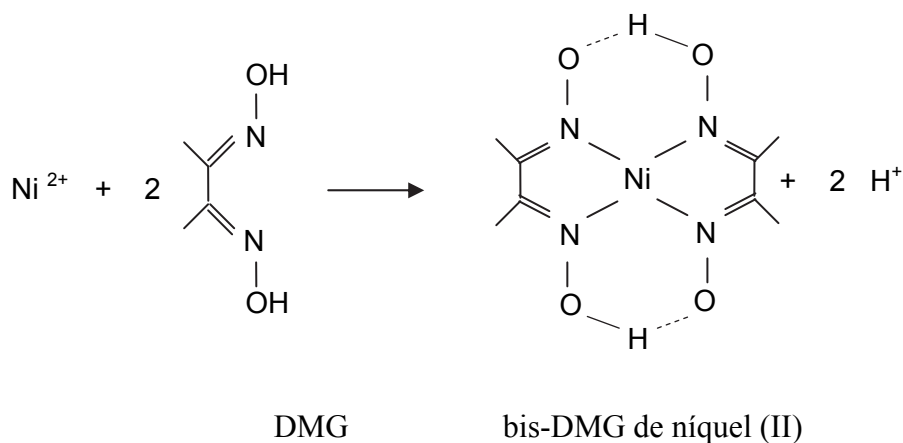
$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= [(7,45 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ M}) / 10,00 \text{ mL}] \times 6 \\ &= 0,0447 \text{ M} \end{aligned}$$

(7 MARCAS TOTALES)

Nota: No realizar doble penalización si no balancearon correctamente la ecuación en el ítem b.



- d) Cuando se disuelve el acero en solución de ácido sulfúrico, otros metales presentes en la muestra también pasan a estar disueltos en la forma de cationes. Para analizar el contenido de Níquel en la espada, se toman 10,00 mL de solución M y se precipita selectivamente el níquel presente en solución como Ni^{2+} , utilizando exceso del reactivo Dimetilglioxima (DMG). La reacción que tiene lugar es:



Luego de filtrar y secar el precipitado obtenido, bis-dimetilglioximato de níquel (II), se pesa en una balanza de precisión (peso del precipitado = 0,00317 g). Calcula la concentración de Ni^{2+} en la solución M, sabiendo que el peso molar del bis-dimetilglioxamato de níquel (II) es 288,91 g/mol.

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] &= (0,00317 \text{ g} / 288,91 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) * 1000/10 \\ &= 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

(8 MARCAS TOTALES)

- e) A partir de las concentraciones de los cationes metálicos en la solución M, y suponiendo que el acero de la espada está constituido exclusivamente por hierro, níquel y carbono, calcula la composición química de la espada en porcentaje en peso de cada uno de dichos elementos.



$$\%Fe = (0,0447 \text{ moles}/1000 \text{ mL} * 25 \text{ mL}) * (55,847 \text{ g Fe/mol}) * (100\%/0,0648 \text{ g})$$

$$\%Fe = 96,3$$

$$\%Ni = (1,10 \cdot 10^{-3} \text{ moles}/1000 \text{ mL} * 25 \text{ mL}) * (58,71 \text{ g Ni/mol}) * (100\%/0,0648 \text{ g})$$

$$\%Ni = 2,5$$

$$\%C = 100 - 96,3 - 2,5$$

$$\%C = 1,2$$

Rta: 96,3% Fe; 2,5% Ni; 1,2% C.

(6 MARCAS TOTALES)

Ejercicio 2: (20 puntos) (17 MARCAS TOTALES)

Para preparar la solución de ácido sulfúrico empleada para disolver la muestra de acero del ejercicio 1, se diluye ácido sulfúrico concentrado (95 % p/p, $\delta = 1,81 \text{ g mL}^{-1}$) en agua, hasta un volumen final de 100,00 mL.

- a) Calcula el volumen de ácido sulfúrico concentrado que será necesario para que la solución diluida tenga una concentración de 2,00 moles/L.

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{2 \text{ moles} \cdot 100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,200 \text{ moles} \quad \text{(1 MARCA)}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g/mol} \times 0,200 \text{ moles} \Rightarrow m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 19,6 \text{ g} \quad \text{(2 MARCAS)}$$

$$m_{\text{sc}} = \frac{100 \text{ g sc} \times 19,6 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{95 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \Rightarrow m_{\text{sc}} = 20,6 \text{ g} \quad \text{(1,5 MARCAS)}$$

$$V_{\text{sc}} = \frac{20,6 \text{ g sc}}{1,8 \text{ g mL}^{-1}} \Rightarrow V_{\text{sc}} = 11,4 \text{ mL} \quad \text{(1,5 MARCAS)}$$

(6 MARCAS TOTALES)



- b) ¿Qué volumen de solución de NaOH 0,930 M se necesita para neutralizar 10,00 mL de la solución de ácido sulfúrico preparada?

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{10,00 \text{ mL} \cdot 2,00 \text{ M}}{0,930 \text{ M}} \times 2 = 43,0 \text{ mL}$$

(7 MARCAS TOTALES)

En caso de no tener en cuenta el factor 2, descontar 4 MARCAS.

Se sabe que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte en su primera disociación, pero débil en su segunda disociación ($\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$). Una vez realizada la neutralización del punto b, ¿Cómo será el pH de la mezcla final? Marca con una cruz la opción que consideres correcta:

(4 MARCAS TOTALES)

- i. El pH será igual a 7,00 ya que todo el ácido sulfúrico fue neutralizado.
- ii. El pH será menor que 7,00
- iii. El pH será mayor que 7,00
- iv. A partir de los datos que figuran en los ítems a, b y c, no es posible determinar cuál de las opciones anteriores es correcta.

Ejercicio 3: (20 puntos) (16 MARCAS TOTALES)

El “electroplateado” es una operación industrial importante en la cual se aplica una capa delgada de un metal sobre un sustrato para mejorar su apariencia o su dureza o aumentar su resistencia a la corrosión. Los metales comúnmente usados son Cr, Ni, Zn, Cd, Cu, Ag y Au. Un ejemplo es la electrodeposición de cobre sobre aceros, en la cual se utiliza el objeto de acero como electrodo donde se deposita el cobre, por el pasaje de corriente eléctrica, a partir de una solución que contiene Cu^{2+} . El otro electrodo es una pieza de cobre, que se consume a medida que circula corriente por el circuito.



- a) Se quiere depositar una capa de cobre ($\delta = 8,92 \text{ g/cm}^3$) de 0,25 mm de espesor sobre una pieza de acero de 10 cm^2 de área. ¿Cuál será la pérdida en masa del ánodo?

$$m_{\text{Cu}} = 10 \text{ cm}^2 \cdot 0,025 \text{ cm} \times 8,92 \text{ g/cm}^3 = 43,0 \text{ mL}$$

$$m_{\text{Cu}} = 2,23 \text{ g Cu}$$

(3 MARCAS TOTALES)

- b) ¿Qué cantidad de electrones (en moles) deberá circular por el circuito a fin de que se deposite la capa de cobre deseada?

Nota: Si no pudiste calcular la masa pedida en el ítem **a**, realiza los cálculos correspondientes a los ítems **b** y **c** considerando una masa de 2,00 gramos.

$$n_{e^-} = 2,23 \text{ g} / 63,54 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ moles } e^- / \text{mol Cu}$$

$$= 0,070 \text{ moles } e^-$$

(4 MARCAS TOTALES)

- c) Para lograr esto, ¿Durante cuánto tiempo deberá circular una corriente de 2,5 A?

$$\text{Tiempo} = 0,070 \text{ moles } e^- \times 96.484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ seg} / 2,5 \text{ C}$$

$$= 2.702 \text{ segundos (45 min)}$$

(5 MARCAS TOTALES)



Sobre una pieza de acero idéntica, en lugar de realizar un recubrimiento de cobre se quiere depositar una capa de cromo ($\delta = 7,14 \text{ g/cm}^3$) de igual espesor, partiendo de una solución de Cr^{3+} . Marca con una cruz la opción que consideres correcta:

(4 MARCAS TOTALES)

- i. Deberá emplearse una mayor intensidad de corriente.
- ii. Puede emplearse la misma intensidad de corriente (2,5 A) durante más tiempo.
- iii. Dado que la densidad del cromo es menor que la del cobre, si se emplea una corriente de 2,5 A, ésta deberá hacerse circular por un tiempo menor.
- iv. A partir de los datos que figuran en los ítems a, b y c, no es posible determinar cuál de las opciones anteriores es correcta.

Ejercicio 4: (25 puntos) (25 MARCAS TOTALES)

En el Ejercicio 1, la muestra metálica se disuelve en ácido sulfúrico diluido, con lo cual se libera H_2 gaseoso. Este método no se utiliza para generar H_2 en gran escala.

- a) Se disuelve una muestra metálica en exceso de ácido sulfúrico diluido y se colecta el gas generado en un recipiente de 2,00 L previamente evacuado y termostatzado a 25 °C. Si la presión final en el recipiente es 0,945 atm, ¿Qué cantidad de H_2 (g), medida en moles, se generó a partir de la reacción? Para resolver este ejercicio ten en cuenta que la presión de vapor de agua a esta temperatura es 23,776 mmHg.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{vap H}_2\text{O}}$$

$$P_{\text{H}_2} = 0,945 \text{ atm} - 0,031 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 0,914 \text{ atm} \quad \text{(2,5 MARCAS)}$$

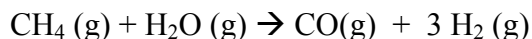
$$PV = nRT \Rightarrow n_{\text{H}_2} = (0,914 \text{ atm} \times 2,00 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K})$$

$$n_{\text{H}_2} = 0,0748$$

(3,5 MARCAS)**(6 MARCAS TOTALES)**



Para satisfacer las enormes demandas de hidrógeno a nivel industrial, el mismo se produce generalmente a partir de hidrocarburos. En la denominada *reformación de vapor*, se obtiene H_2 a partir de metano y agua a altas temperaturas:



- b) Se introducen 5,00 g de CH_4 y 5,00 g de H_2O en un recipiente de 100,00 L previamente evacuado y se calienta el sistema hasta una temperatura final de $1100^\circ C$. Calcula la presión final en el recipiente, asumiendo que la reacción se completa y tiene un rendimiento del 100 %.

Cálculo del reactivo limitante: H_2O

$$n CH_4 = 5,00 \text{ g} / 16 \text{ g mol}^{-1} = 0,3125 \text{ moles}$$

$$n H_2O = 5,00 \text{ g} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 0,2778 \text{ moles}$$

(3 MARCAS)

Moles de productos:

$$n CO = n H_2O \Rightarrow n CO = 0,2778 \text{ moles}$$

$$n H_2 = 3 \times n H_2O \Rightarrow n H_2 = 0,8334 \text{ moles}$$

Moles totales al final de la reacción:

$$n \text{ totales} = n CO + n H_2 + n H_2O \text{ (exceso)}$$

$$n \text{ totales} = 0,2778 \text{ moles} + 0,8334 \text{ moles} + (0,3125 \text{ moles} - 0,2778 \text{ moles})$$

$$n \text{ totales} = 1,146 \text{ moles} \quad \textbf{(4 MARCAS)}$$

$$PV = nRT \Rightarrow P = (1,146 \text{ moles} \times 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1373 \text{ K}) / 100,00$$

L

$$P = 1,29 \text{ atm} \quad \textbf{(5 MARCAS)}$$

(12 MARCAS TOTALES)

- c) Si la reacción tuviera un rendimiento del 90%, ¿Qué ocurriría con la presión final en el recipiente? Marca con una cruz la opción que consideres correcta:

(3 MARCAS TOTALES)



- i. La presión final en el recipiente sería igual a la calculada considerando un rendimiento del 100%.
- ii. La presión final en el recipiente sería un 10% menor a la calculada considerando un rendimiento del 100%.
- iii. La presión final en el recipiente sería mayor a la calculada considerando un rendimiento del 100%.
- iv. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.

d) El metano se quema en presencia de oxígeno. Escribe la reacción de combustión completa del metano.



Pueden escribir $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$

(2 MARCAS TOTALES)

e) Al igual que el metano, el hidrógeno puede utilizarse como combustible. ¿Cuál de los dos generará más energía por gramo de combustible consumido?

$$\begin{aligned} \text{Energía liberada por gramo de H}_2 &= 285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 2 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 142,9 \text{ kJ / g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Energía liberada por gramo de CH}_4 &= 890 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 16 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 55,6 \text{ kJ / g} \end{aligned}$$

Respuesta: El H_2 genera más energía por gramo de combustible quemado.

(5 MARCAS TOTALES)

Datos:

$$PV = nRT ; R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$q = i \cdot t ; F = 96.484 \text{ C/mol}$$

$$\text{densidad } (\delta) = m / V$$

$$\Delta_c H (\text{H}_2, 298,15\text{K}) = -285,8 \text{ kJ/mol}$$

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