



Nota: En la última hoja del examen encontrarás un set de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Puedes suponer que los gases se comportan en forma ideal.

Ejercicio 1 (30 Puntos) 27 marcas

El pasado 5 de Agosto, la NASA posó sobre la superficie de Marte al vehículo robótico de exploración *Curiosity* de casi una tonelada de peso y de un costo de 2.500 millones de dólares. Fue una de las maniobras de descenso más peligrosas y audaces en la historia de la exploración espacial. Aunque no hayan tenido la misma difusión en los medios, otras misiones fueron enviadas a distintos planetas del Sistema Solar e intentaron el descenso en la atmósfera de otros planetas. En particular, varias sondas enviadas al planeta Júpiter no lograron resistir las condiciones atmosféricas.

La atmósfera de Júpiter está compuesta principalmente por hidrógeno molecular y helio en una proporción comparable con la de una estrella; también se encuentran presentes otros compuestos químicos, aunque en menor concentración, tales como metano, amoníaco, ácido sulfúrico y agua. Las cápsulas de los exploradores (partes expuestas a la atmósfera durante el descenso) son construidas principalmente con titanio, metal que no soportó las condiciones de la atmósfera de Júpiter, lo cual se constata en las imágenes recibidas desde el espacio, donde se observa la aparición de pequeños huecos en el metal rodeados por un sólido de color blanco. Aparentemente se estaría formando Sulfato de titanilo, $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, en la superficie de la cápsula de titanio.

- a) Escribe una ecuación química que represente a la reacción que podría estar ocurriendo entre el Titanio y la atmósfera de Júpiter, tal que justifique lo observado sobre la cápsula de los exploradores enviados.



- b) De las siguientes proposiciones, marca con "X" todas las opciones que consideres correctas:

- i. Se trata de una reacción de reducción, ya que el titanio metálico se reduce y, por lo tanto, se forman pequeños huecos en el material de la cápsula.
- ii. Se trata de una reacción de oxidación, ya que el titanio se oxida debido al hidrógeno y al helio que se encuentran presentes en gran cantidad en la atmósfera de Júpiter.
- iii. No se trata de una reacción química, sino de un cambio de estado debido a las altas temperaturas.
- iv. Se trata de una reacción de óxido-reducción, en la cual el titanio se oxida.
- v. Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta. **3 MARCAS**



Con el objetivo de mejorar ciertas propiedades del material para aplicaciones específicas, el titanio habitualmente se emplea formando aleaciones (compuestos de titanio con otros elementos). Las aleaciones más comunes de Titanio son el llamado “Titanio grado 5” y el denominado “Titanio grado 19”.

- c) El “Titanio grado 5” contiene, además de titanio, un 6% de aluminio y un 4% de vanadio. Su fórmula mínima podría escribirse “ $Ti_aAl_bV_c$ ”. Debido a que estos subíndices no son enteros, habitualmente no se emplea la fórmula mínima para denotar esta aleación. Calcula los valores de los subíndices a y b , considerando que $c=1$

En 100 g de muestra se tendrán

$$\frac{90 \text{ g Ti}}{47,90 \text{ g mol}^{-1}} = 1,879 \text{ moles Ti}$$

$$\frac{6 \text{ g Ti}}{26,98 \text{ g mol}^{-1}} = 0,2224 \text{ moles Al}$$

$$\frac{4 \text{ g Ti}}{50,94 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0785 \text{ moles V}$$

$a:b:c$ se encuentran en relación 1,879:0,2224:0,0785

dado que $c=1$

$a=23,9$; $b=2,83$

5 MARCAS

- d) La fórmula mínima del “Titanio grado 19” es $Ti_3Al_8V_6Cr_4Zr_4Mo$. Calcula su contenido de titanio expresado como porcentaje en peso.

$$\%Ti = \frac{3 \cdot 50,94 \text{ g}}{(3 \times 47,90 \text{ g} + 8 \times 26,98 \text{ g} + 6 \times 50,94 \text{ g} + 4 \times 52,00 \text{ g} + 4 \times 91,22 \text{ g} + 95,94 \text{ g})} \times 100\%$$

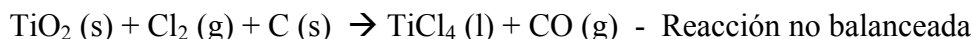
$$\%Ti = 10,77 \%$$

4 MARCAS

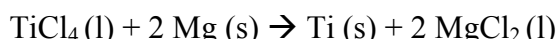


El titanio es un elemento abundante en la naturaleza. Sin embargo, no se lo encuentra en estado puro, sino principalmente en la forma de dióxido de titanio. En 1946 William Justin Kroll desarrolló un método para poder producir titanio metálico industrialmente. El proceso Kroll consta de dos pasos:

I- Obtención de tetracloruro de titanio por cloración, en presencia de carbono:



II- Posterior reacción del TiCl_4 con magnesio:



e) En el primer paso (obtención de tetracloruro de titanio por cloración, en presencia de carbono), identifica la especie que se oxida y la que se reduce e indica sus números de oxidación inicial y final.

La especie que se reduce es Cl_2 , que pasa a Cl^- (el Cloro pasa de N° oxidación 0 a -1)

La especie que se oxida es $\text{C} (\text{s})$ que pasa a CO (el C pasa de N° oxidación 0 a +2)

(4 MARCAS TOTALES; 1 marca por la identificación de cada especie y 1 marca por la asignación correcta de los números de oxidación inicial y final en cada caso)

f) Balancea la ecuación del primer paso (obtención de TiCl_4 por cloración, en presencia de carbono)



1 MARCA

g) ¿Cuál es el mínimo volumen de cloro (medido en las condiciones del reactor: 800°C y 5 atmósferas de presión) para hacer reaccionar en forma completa 1000 kg de dióxido de titanio que tienen una pureza del 95%? Nota: considera que las impurezas del TiO_2 son inertes.

$$\text{molesTiO}_2 = \frac{1 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot 95\%}{79,9 \text{ g mol}^{-1}} = 1,19 \cdot 10^4 \text{ moles}$$

(2,5 MARCAS parciales)

$$\text{molesCl}_2 = 2 \times 1,19 \cdot 10^4 \text{ moles} = 2,38 \cdot 10^4 \text{ moles} \quad (1,5 \text{ MARCAS parciales})$$

$$\text{volumenCl}_2 = \frac{2,38 \cdot 10^4 \text{ moles} \cdot 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273 + 800) \text{ K}}{5 \text{ atm}} = 4,19 \cdot 10^5 \text{ L}$$

(4 MARCAS parciales)

8 MARCAS – No penalizar doblemente por estequiometría incorrecta.

**Ejercicio 2 (22 Puntos) 21 marcas**

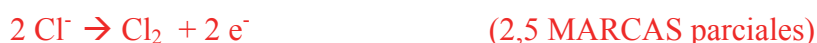
En muchos procesos industriales, los subproductos (compuestos producidos conjuntamente con el producto de interés) que no tienen aplicación directa son reciclados. Por ejemplo, el MgCl_2 obtenido en el paso II del proceso Kroll (ver Ejercicio 1), se recicla haciendo pasar una corriente eléctrica a través de una cuba que contiene MgCl_2 previamente fundido.

- a) Describe, mediante ecuaciones químicas, los procesos que ocurren en el cátodo y en el ánodo de dicha cuba electrolítica:

Reacción catódica:



Reacción anódica:



5 MARCAS TOTALES

- b) Calcula en cuánto tiempo (medido en horas) se depositarán 100 g de magnesio metálico si se emplea una corriente de 10,00 A.

$$\text{Moles de Mg} = \text{Moles de MgCl}_2 = 100 \text{ g} / (95,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\text{Moles de Mg} = 1,049 \text{ moles} \quad (2,5 \text{ MARCAS parciales})$$

$$\text{Moles de e}^- = 2 \times 1,049 \text{ moles} = 2,098 \text{ moles de e}^- \quad (2 \text{ MARCAS parciales})$$

$$q = 2,098 \text{ moles de e}^- \cdot \mathcal{F} \quad q = 2,02 \cdot 10^5 \text{ C} \quad (2 \text{ MARCAS parciales})$$

$$t = q / i \quad t = 5,6 \text{ horas} \quad (2,5 \text{ MARCAS parciales})$$

9 MARCAS TOTALES

Tiempo = _____ horas.



- c) Calcula el trabajo eléctrico (medido en kJ) que será necesario para generar 100 L de cloro, medidos en CNPT (0°C y 1 atmósfera), si se aplica una diferencia de potencial de 12,0V.

$$n \text{ Cl}_2 = 100 \text{ L} / 22,4 \text{ L mol}^{-1}$$

$$n \text{ Cl}_2 = 4,464 \text{ mol}$$

(3 MARCAS parciales)

$$W_{el} = nF \Delta E$$

$$W_{el} = 4,464 \text{ mol} \cdot 96484 \text{ C mol}^{-1} \cdot 12,0 \text{ V}$$

$$W_{el} = 5169 \text{ kJ}$$

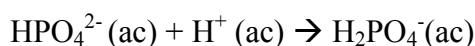
(4 MARCAS parciales)

7 MARCAS TOTALES

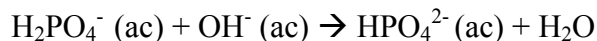
Ejercicio 3 (30 Puntos) 32 marcas

El ácido fosfórico, H_3PO_4 , es un ácido triprótico, relativamente fuerte en su primera disociación ($\text{pK}_{a1}=2,1$; $\text{pK}_{a2}=7,2$; $\text{pK}_{a3}=12,1$). Se quiere analizar una mezcla sólida que contiene K_2HPO_4 , KH_2PO_4 e impurezas inertes. Para ello se realizarán (por separado) dos titulaciones ácido-base empleando las siguientes soluciones titulantes: HCl 0,206 M y NaOH 0,107 M.

En el caso de utilizar HCl como agente titulante se puede considerar que sólo se titulará la especie HPO_4^{2-} presente en la muestra, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el caso de utilizar NaOH como agente titulante se puede considerar que sólo se titulará la especie H_2PO_4^- presente en la muestra, de acuerdo a la siguiente reacción:



- a) De las siguientes proposiciones, marca con "X" todas las opciones que consideres correctas:

- i. El pH del punto final en la titulación de K_2HPO_4 con HCl será mayor que 7
- ii. El pH del punto final en la titulación de KH_2PO_4 con NaOH será menor que 7
- iii. El pH del punto final en ambas titulaciones será igual a 7, ya que se trata de neutralizaciones ácido-base.
- iv. Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta. **3 MARCAS**



- b) En la primera titulación, para hacer reaccionar completamente 0,6355 g de muestra se emplearon 7,45 mL de solución de HCl. Calcula el contenido de K_2HPO_4 de la muestra, expresado como % en peso.

$$\text{mEq ácidos} = 7,45 \text{ mL} \times 0,206 \text{ mmoles/mL} = 1,535 \text{ mEq}$$

$$m K_2HPO_4 = 1,535 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \times 172,2 \text{ g mol}^{-1} = 0,2674 \text{ g}$$

$$\% K_2HPO_4 = 100 \cdot 0,2674 \text{ g} / 0,6355 \text{ g} = 42,1 \%$$

6 MARCAS

- c) En la segunda titulación, para hacer reaccionar completamente 0,5427 g de muestra se emplearon 8,90 mL de solución de NaOH. Calcula el contenido de KH_2PO_4 de la muestra, expresado como % en peso.

$$\text{mEq básicos} = 8,90 \text{ mL} \times 0,107 \text{ mmoles/mL} = 0,9523 \text{ mEq}$$

$$m KH_2PO_4 = 9,523 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \times 136,1 \text{ g mol}^{-1} = 0,1296 \text{ g}$$

$$\% KH_2PO_4 = 100 \cdot 0,1296 \text{ g} / 0,5427 \text{ g} = 23,9 \%$$

6 MARCAS

- d) Calcula el volumen (en mL) de ácido clorhídrico concentrado (37,0 % en peso; $\delta=1,19 \text{ g mL}^{-1}$) que se necesita para preparar 500 mL de solución de HCl 0,200 M.

$$\text{volumenHCl}(c) = \frac{100 \text{ mL}}{119 \text{ g}} \cdot \frac{100 \text{ g}}{37 \text{ g HCl}} \cdot 0,200 \text{ M} \cdot 0,500 \text{ L} \cdot 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 8,29 \text{ mL}$$

5 MARCAS

- e) ¿Cuál será el pH de la solución preparada en el ítem d)?



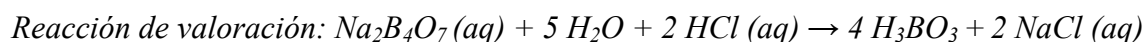
$$[H^+] = 0,200$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = 0,70$$

4 MARCAS

- f) Para valorar la solución preparada en el ítem d (“valorar” significa comprobar su concentración exacta), se pesan 390,7 mg de Bórax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se disuelven en 50 mL de agua y esta solución se titula con la solución de HCl recientemente preparada. Calcula cuál es la concentración exacta de la solución de HCl, si para hacer reaccionar completamente el Bórax se emplearon 10,15 mL de la solución de HCl.



$$Mr_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 2 \times 22,99 \text{ g} + 4 \times 10,81 \text{ g} + 7 \times 16,00 + 10 \times 18,02 = 381,37 \text{ g mol}^{-1}$$

3 MARCAS parciales (descontar 2 marcas si no tiene en cuenta el agua de hidratación)

$$[HCl] = 0,3907 \text{ g} / 381,37 \text{ g mol}^{-1} \times 2 \times 1000 \text{ mL} / 10,15 \text{ mL} = 0,2019 \text{ M}$$

5 MARCAS parciales (descontar 2 marcas si no se tiene en cuenta el factor 2)

8 MARCAS TOTALES

EJERCICIO 4. (18 Puntos) 18 MARCAS TOTALES

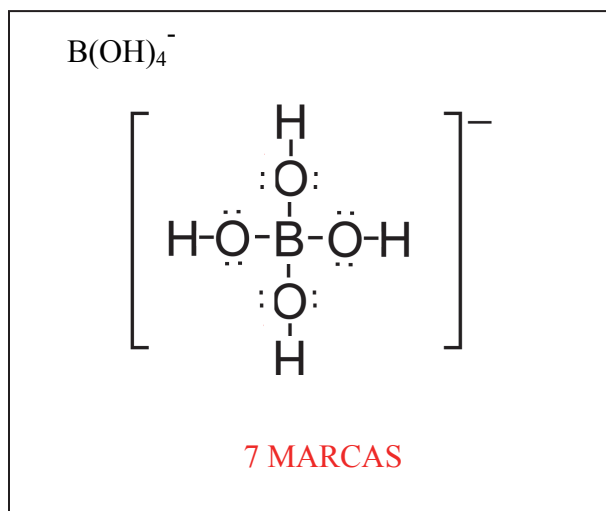
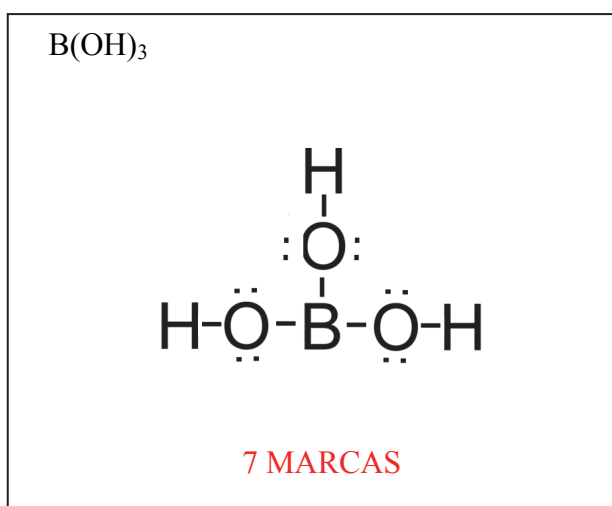
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



Cuando se emplea bórax para titular una solución ácida, se forma ácido bórico, que puede denotarse como H_3BO_3 o bien $B(OH)_3$. Se trata de un ácido muy débil ($K_a = 5,79 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$, $pK_a = 9,24$). En solución acuosa se encuentra en equilibrio con el ión tetrahidroxiborato, $B(OH)_4^-$:



- a) Dibuja una estructura de Lewis que describa los enlaces químicos en cada una de estas estructuras.
Nota: muestra los pares de electrones no compartidos.



- b) De las siguientes proposiciones, marca con "X" todas las opciones que consideres correctas:

- i. La TREPEV predice una geometría tetraédrica en torno al átomo central de boro para el ión tetrahidroxiborato.
- ii. La TREPEV predice una geometría molecular plana trigonal en torno al átomo central de boro en el ácido bórico.
- iii. La TREPEV predice una geometría electrónica tetraédrica en torno al átomo central de boro en el ácido bórico.
- iv. Ninguna de las proposiciones anteriores es correcta.

Datos:

$$PV = nRT$$

$$q = i \cdot t$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$W_{el} = -nF\Delta E \quad F = 96.484 \text{ C mol}^{-1}$$