



Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, puedes suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

EJERCICIO 1. (23 puntos)

El cuidado y restauración de las obras de arte requiere un gran conocimiento y preparación. Si una persona intenta restaurar una pintura antigua sin las herramientas necesarias, puede causar mucho daño. Por ejemplo, el año pasado, una mujer intentó reparar una pintura ubicada en uno de los muros del Santuario de la Misericordia de la localidad de Borja, en el este de España, arruinando por completo la obra (ver figura).



Pintura original Pintura ¿Restaurada?

Por lo tanto, en muchas ocasiones, el trabajo de un restaurador comienza por eliminar las capas de pintura agregadas por gente inexperta sobre la obra original. A partir de un análisis químico se puede establecer si se trata de pigmentos originales o de pinturas modernas, ya que en general varían mucho en su composición química. A continuación se listan las características de algunos pigmentos azules y rojos, frecuentemente utilizados:

Pigmentos azules	Pigmentos rojos	Fecha aproximada de utilización
Azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Rojo Cinabrio: HgS	Utilizado desde la antigüedad
Lapislázuli: $\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{SO}_{28}$	Rojo de Venecia: Fe_2O_3	Utilizado desde la antigüedad
Índigo: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Rojo carmín: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$	Edad media (s. XIII – XVI)
Azul de Prusia: $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{14}$	Rojo de Cadmio: CdS	A partir del año 1700
Azul de Cobalto: CoAl_2O_4	Rojo Helios: $\text{C}_{22}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$	A partir del año 1900

- (a) Calcula la composición química del pigmento Azul de Cobalto, expresado como porcentaje en peso de cada uno de los siguientes elementos: Co, Al y O.

$$M_{r\text{CoAl}_2\text{O}_4} = 58,93 + 2 * 26,98 + 4 * 16,00 \Rightarrow M_{r\text{CoAl}_2\text{O}_4} = 176,89$$

$$\% \text{Co} = \frac{58,93 \text{ g mol}^{-1}}{176,89 \text{ g mol}^{-1}} 100 \% \Rightarrow \% \text{Co} = 33,3 \%$$

$$\% \text{Al} = \frac{2 * 26,98 \text{ g mol}^{-1}}{176,89 \text{ g mol}^{-1}} 100 \% \Rightarrow \% \text{Al} = 30,5 \%$$

$$\% \text{O} = \frac{4 * 16,00 \text{ g mol}^{-1}}{176,89 \text{ g mol}^{-1}} 100 \% \Rightarrow \% \text{O} = 36,2 \%$$

$$\underline{\text{Co} = 33,3 \% \text{ Al} = 30,5 \% \text{ O} = 36,2 \%}$$



Un granjero italiano afirma haber encontrado un cuadro del antiguo imperio romano (siglo I), en perfecto estado de conservación. Para estudiar la autenticidad de esta supuesta obra de arte, se tomaron pequeñas muestras de pintura de la capa exterior para analizar la mezcla de pigmentos presente:

(b) A partir de una muestra (1,03 mg de masa) de una zona coloreada de **rojo**, se realiza un análisis elemental, obteniendo los siguientes resultados: C = 54,9 %; Br = 13,1 %; S= no detectable; Fe= no detectable.

i. Marca con una "X" los pigmentos rojos que podrían estar presentes en la muestra (puede ser más de uno):

Rojo Cinabrio

Rojo de Cadmio

Rojo de Venecia

Rojo Helios

Rojo Carmín

ii. Suponiendo que solamente pueden encontrarse presentes los pigmentos rojos listados más arriba, calcula el porcentaje de los pigmentos rojos hallados en la muestra en cuestión.

$$M_{rR\text{Helios}} = 22 * 12,01 + 8 * 1,01 + 2 * 79,90 + 2 * 16,00 \Rightarrow M_{rR\text{Helios}} = 464,1$$

$$M_{rR\text{Carmín}} = 22 * 12,01 + 20 * 1,01 + 13 * 16,00 \Rightarrow M_{rR\text{Carmín}} = 492,4$$

$$\% Br = \% R\text{Helios} \frac{2 * 79,90 \text{ g mol}^{-1}}{464,1 \text{ g mol}^{-1}} \Rightarrow \% R\text{Helios} = 13,1 \% \frac{464,1 \text{ g mol}^{-1}}{2 * 79,90 \text{ g mol}^{-1}} \Rightarrow \% R\text{Helios} = 38,0 \%$$

$$\% C = \% R\text{Helios} \frac{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{464,1 \text{ g mol}^{-1}} + \% R\text{Carmín} \frac{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{492,4 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$54,9 \% = 38,0 \% \frac{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{464,1 \text{ g mol}^{-1}} + \% R\text{Carmín} \frac{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{492,4 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\% R\text{Carmín} = \left(54,9 \% - 38,0 \% \frac{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}{464,1 \text{ g mol}^{-1}} \right) \frac{492,4 \text{ g mol}^{-1}}{22 * 12,00 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$\% R\text{Carmín} = 62,0 \%$$

También es válido plantear

$$\% R\text{Carmín} = 100,0 \% - \% R\text{Helios} \Rightarrow \% R\text{Carmín} = 62,0 \%$$



(c) Se toma otra muestra (2,08 mg de masa) de una zona coloreada de **azul** y se realiza un análisis elemental, a partir del cual se concluye que se trata de una mezcla de Lapislázuli (24%) y Azul de cobalto (76%).

i. Calcula el contenido de Al y el contenido de Co presente en la mezcla de pinturas (en ambos casos, expresado como porcentaje en peso de cada uno de estos elementos).

$$M_{r_{A\text{ Cobalto}}} = 58,93 + 2 * 26,98 + 4 * 16,00 \Rightarrow M_{r_{A\text{ Cobalto}}} = 176,89$$

$$M_{r_{\text{Lapislázuli}}} = 4 * 22,99 + 2 * 40,08 + 6 * 26,98 + 6 * 28,09 + 32,07 + 28 * 16,00 \Rightarrow M_{r_{\text{Lapislázuli}}} = 982,61$$

$$\% \text{ Al} = \% \text{ Lapislázuli} \frac{6 * 26,98 \text{ g mol}^{-1}}{982,61 \text{ g mol}^{-1}} + \% \text{ A Cobalto} \frac{2 * 26,98 \text{ g mol}^{-1}}{176,89 \text{ g mol}^{-1}} \Rightarrow \% \text{ Al} = 27,1 \%$$

$$\% \text{ Co} = \% \text{ A Cobalto} \frac{58,93 \text{ g mol}^{-1}}{176,89 \text{ g mol}^{-1}} \Rightarrow \% \text{ Co} = 25,3 \%$$

También es válido plantear a partir del resultado del ítem a:

$$\% \text{ Co} = 33,3 \% \frac{76 \%}{100 \%} \Rightarrow \% \text{ Co} = 25,3 \%$$

$$\underline{\text{Al}} = \underline{27,1 \%}$$

$$\underline{\text{Co}} = \underline{25,3 \%}$$

ii. Marca con una "X" los elementos que consideres oportuno analizar para poder descartar la presencia de los otros posibles pigmentos azules (Azurita, Índigo y Azul de Prusia).

Fe(**opcional**)

Co

Si

O

N

Cd

Cu

Al

Hg

iii. En base a estos resultados, ¿Dirías que se trata de un cuadro antiguo original?

Sí

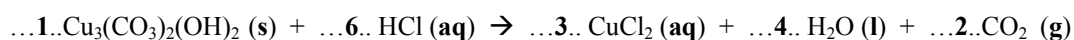
No



EJERCICIO 2. (27 puntos)

El colorante Azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, fue apreciado desde tiempos muy antiguos por su color azul brillante y su resistencia a la luz del sol y al aceite. Sin embargo, es extremadamente sensible a ácidos. El HCl (incluso estando diluido) destruye rápidamente su color, produciendo dióxido de carbono en el proceso.

- (a) Balancea la ecuación química que representa a la reacción entre la Azurita y el ácido clorhídrico diluido. Indica (dentro de cada paréntesis) el estado de agregación de productos y reactivos.



- (b) Calcula el volumen de CO_2 producido (medido a $20,0^\circ\text{C}$ y $1,00 \text{ atm}$) cuando una muestra de $2,435 \text{ g}$ de este mineral con una pureza del $92,5\%$ reacciona con cantidad suficiente de ácido clorhídrico diluido.

Nota: considera que las impurezas presentes en el material son inertes.

$$M_{r\text{Azurita}} = 3 * 63,55 + 2 * 12,01 + 8 * 16,00 + 2 * 1,01 \Rightarrow M_{r\text{Azurita}} = 344,7$$

$$m_{\text{Azurita}} = 2,435 \text{ g} \frac{92,5 \%}{100 \%} \Rightarrow m_{\text{Azurita}} = 2,252 \text{ g}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{2,252 \text{ g}}{344,7 \text{ g mol Azurita}^{-1}} \frac{2 \text{ moles CO}_2}{\text{mol Azurita}} \Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,01307 \text{ moles}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{0,01307 \text{ mol} \cdot 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \frac{2 \text{ moles CO}_2}{\text{mol Azurita}}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 0,314 \text{ L}$$

Volumen $\text{CO}_2 = 314 \text{ mL}$



- (c) Si el gas producido se recoge sobre una solución acuosa bajo las mismas condiciones de presión y temperatura ambiente que en el ítem b, ¿Cómo se modificará el volumen de gas medido respecto del volumen medido en el experimento anterior?

Nota: La presión de vapor de agua a 20°C es de 17,535 mmHg. No consideres en tus cálculos la fracción de gas que pueda quedar disuelta en el agua.

i. En este caso el volumen medido será mayor

ii. En este caso el volumen medido será menor

iii. El volumen medido será igual al obtenido en el experimento anterior

Otro de los inconvenientes que presenta este colorante es que a través del tiempo puede cambiar lentamente su color hacia tonalidades más verdosas. Esto se debe a que las condiciones ambientales (especialmente la humedad) pueden modificar su composición química, convirtiendo parcialmente a la Azurita, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, en el colorante verde Malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

- (d) ¿Cuál es el estado de oxidación del cobre en cada uno de estos compuestos?

Azurita $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

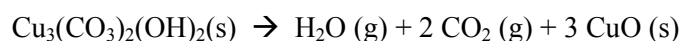
+2

Malaquita $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$

+2

A fin de analizar el contenido de Malaquita presente como impureza en una muestra de Azurita, se coloca una muestra del pigmento en un recipiente adecuado y se calienta a alta temperatura (calcinación). En el proceso se elimina agua y dióxido de carbono y finalmente se obtiene un residuo de color negro correspondiente a óxido de cobre (CuO).

- (e) Escribe la ecuación química que representa la calcinación de la Azurita. No olvides balancear la ecuación e indicar el estado de agregación de productos y reactivos.



- (f) Si se calina una muestra 18,92 g de Azurita (que contiene Malaquita como única impureza) y se obtienen 13,14 g de CuO, calcula el contenido de Malaquita en la muestra, expresado como % en masa.



Calcinación de Azurita: $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2 \text{CO}_2 (\text{g}) + 3 \text{CuO} (\text{s})$

Calcinación de Malaquita: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + 2\text{CuO} (\text{s})$

$$M_{r_{\text{Azurita}}} = 3 * 63,55 + 2 * 12,01 + 8 * 16,00 + 2 * 1,01 \Rightarrow M_{r_{\text{Azurita}}} = 344,7$$

$$M_{r_{\text{Malaquita}}} = 2 * 63,55 + 12,01 + 5 * 16,00 + 2 * 1,01 \Rightarrow M_{r_{\text{Malaquita}}} = 221,1$$

$$M_{r_{\text{CuO}}} = 63,55 + 16,00 \Rightarrow M_{r_{\text{CuO}}} = 79,55$$

$$m_{\text{Azurita}} + m_{\text{Malaquita}} = 18,92 \text{ g}$$

$$m_{\text{CuO}} = m_{\text{Azurita}} \frac{M_{r_{\text{CuO}}}}{M_{r_{\text{Azurita}}}} * 3 + m_{\text{Malaquita}} \frac{M_{r_{\text{CuO}}}}{M_{r_{\text{Malaquita}}}} * 2 = 13,14 \text{ g}$$

$$m_{\text{CuO}} = (18,92 \text{ g} - m_{\text{Malaquita}}) \frac{79,55}{344,7} * 3 + m_{\text{Malaquita}} \frac{79,55}{221,1} * 2 = 13,14 \text{ g}$$

$$m_{\text{Malaquita}} = 1,49 \text{ g}$$

$$\%_{\text{Malaquita}} = \frac{1,49 \text{ g}}{18,92 \text{ g}} * 100 \%$$

Malaquita = 7,9%



EJERCICIO 3. (30 puntos)

Una forma de analizar emanaciones de CO_2 consiste en hacer burbujear el gas en un recipiente con solución de NaOH (en exceso). De esta forma, el dióxido de carbono reacciona con la base formando carbonato de sodio que queda en solución y puede ser posteriormente titulado.

- (a) Se preparó una solución básica pesando 20,00 g NaOH (99,5 % de pureza) y disolviéndolos en 150 mL de volumen total con agua. Calcula la concentración de dicha solución expresándola como moles de NaOH por litro de solución.

$$M_{r_{\text{NaOH}}} = 22,99 + 16,00 + 1,01 \Rightarrow M_{r_{\text{NaOH}}} = 40,0$$

$$m_{\text{NaOH}} = 20,00 \text{ g} \frac{99,5 \%}{100 \%} \Rightarrow m_{\text{NaOH}} = 19,9 \text{ g}$$

$$\text{Conc.}_{\text{NaOH}} = \frac{19,9 \text{ g}}{150 \text{ mL}} \frac{1 \text{ mol}}{40,0 \text{ g}} \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \Rightarrow \text{Conc.}_{\text{NaOH}} = 3,32 \text{ M}$$

Concentración NaOH = 3.32M

- (b) Se quiere preparar 100,0 mL de HCl de concentración 0,500 M para utilizar como titulante. Calcula el volumen (en mL) de ácido clorhídrico concentrado (36,5% en peso; $\delta = 1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) que será necesario.

$$M_{r_{\text{HCl}}} = 1,01 + 35,45 \Rightarrow M_{r_{\text{HCl}}} = 36,46$$

$$V_{\text{HCl conc.}} = 100 \text{ mL} \frac{0,500 \text{ mol HCl}}{1000 \text{ mL}} \frac{36,46 \text{ g HCl}}{\text{mol HCl}} \frac{100 \text{ g sc HCl conc.}}{36,5 \text{ g HCl}} \frac{1 \text{ mL sc HCl conc.}}{1,18 \text{ g sc HCl conc.}}$$

$$V_{\text{HCl conc.}} = 4,23 \text{ mL}$$

Volumen HCl = 4,23 mL



(c) Calcula el pH de la solución de HCl del ítem b).

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

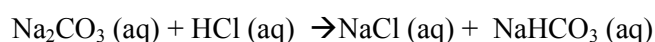
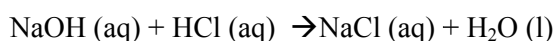
$$pH = -\log 0,5$$

$$pH = 0,30$$

pH= 0,30

Un método para analizar la mezcla de carbonato e hidróxido consiste en hacer titulaciones ácido-base, empleando distintos indicadores. Estos indicadores son compuestos coloreados que indican el *punto final* (momento en el cual se completa la titulación) mediante un cambio de color.

De esta forma, se tomó una alícuota de 5,00 mL de la solución básica y se titularon con la solución de HCl 0,500 M, empleando el colorante *fenolftaleína* como indicador. Para alcanzar el punto final de la titulación se emplearon 22,50 mL del titulante. En este caso, las reacciones que ocurren en solución son las siguientes:



A continuación y sobre esta misma muestra, se agregó *naranja de metilo*, otro indicador, y se continuó titulando con la solución de HCl 0,500 M, requiriendo 10,66 mL adicionales. La reacción que ocurre en esta segunda etapa de la titulación es la siguiente:



(d) A partir de estos datos, calcula cuántos moles de CO₂ fueron fijados inicialmente en los 150 mL de solución básica.



$$n_{CO_2} = 10,66 \text{ mL} \frac{0,500 \text{ moles HCl } 150 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} \frac{1}{5 \text{ mL}} \Rightarrow n_{CO_2} = 0,16 \text{ moles}$$

n CO₂ = 0,16 moles

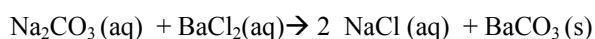
(e) Calcula la concentración de NaOH final en la solución básica.

$$Conc_{NaOH} = (22,50 \text{ mL} - 10,66 \text{ mL}) \frac{0,500 \text{ M}}{5,00 \text{ mL}} \Rightarrow Conc_{NaOH} = 1,18 \text{ M}$$

Concentración NaOH = 1,18M

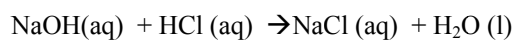
Otro método para analizar la mezcla de carbonato e hidróxido consiste agregar un exceso de BaCl₂ a la solución básica y luego titularla con HCl, empleando *fenolftaleína* como indicador. *Nota: La solubilidad del carbonato de bario en agua a 20°C es 0,0024 g/100 mL.*

(f) Escribe la ecuación química que representa la reacción que ocurre con el agregado del cloruro de bario. No olvides balancear la ecuación e indicar el estado de agregación de productos y reactivos.





- (g) Escribe la ecuación química que representa la reacción de titulación que ocurre posteriormente, con el agregado del HCl. No olvides balancear la ecuación e indicar el estado de agregación de productos y reactivos.



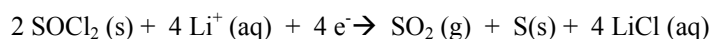


EJERCICIO 4. (20 puntos)

Las baterías de litio son muy utilizadas actualmente en la industria electrónica de gran consumo, ya que se trata de acumuladores livianos, pequeños y de alto rendimiento. Típicamente poseen un ánodo de litio metálico y un cátodo de carbón poroso (que simplemente actúa como soporte inerte) y cloruro de tionilo, SOCl_2 . El ión litio, Li^+ , generado en el ánodo durante la descarga de la batería, difunde hacia el cátodo y participa en la reacción catódica, generando cloruro de litio, dióxido de azufre y azufre elemental.

(a) Describe mediante ecuaciones químicas los procesos que ocurren en el cátodo y en el ánodo de dicha pila:

Reacción catódica:



Nota: No se espera que el estudiante sepa que el azufre suele presentarse en la naturaleza como S_8

Reacción anódica:



(b) Calcula durante cuánto tiempo (medido en horas) podrá funcionar una de estas baterías en forma continua (manteniendo una corriente de 2 mA), si cuenta con un ánodo de litio de 3,00 g y un exceso de SOCl_2 .

$$t = \frac{3,00 \text{ g Li}}{6,94 \text{ g Li} \cdot \text{mol}^{-1}} \frac{1 \text{ mol e}^-}{\text{mol Li}} \frac{96486 \text{ C} \cdot (\text{mol e}^-)^{-1}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ A}} \Rightarrow t = 2,085 \cdot 10^7 \text{ s}$$

$$t(\text{en horas}) = \frac{t(\text{en segundos})}{3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1}} \Rightarrow t = 5792 \text{ h}$$

Tiempo = 5792h

