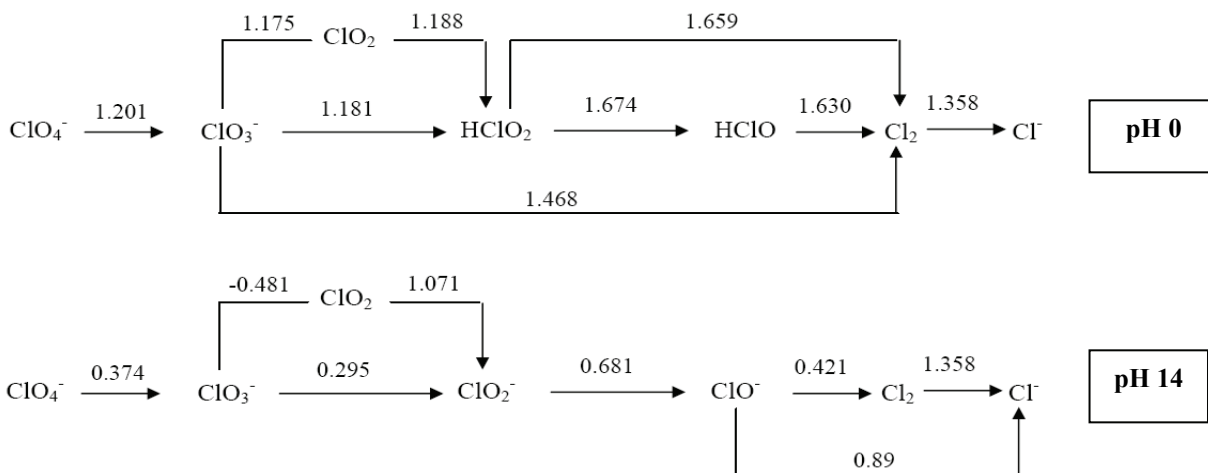




Problema 1. (30 Puntos)

Los siguientes diagramas de Latimer resumen los potenciales de reducción (contra el electrodo normal de Hidrógeno) para especies cloradas en medio ácido y alcalino:



(a) ¿Por qué difieren los valores de E° para la cupla $\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$ en ambos medios? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. Los potenciales difieren debido a que las hemireacciones de reducción no involucran las especies H^+ y OH^- y por lo tanto dependen del pH.
- ii. Los potenciales difieren debido a que las hemireacciones de reducción involucran las especies H^+ y OH^- y por lo tanto dependen del pH.
- iii. Los potenciales difieren debido a que en medio ácido la especie ClO_4^- está presente como HClO_4 , lo cual genera un cambio en el valor del E° .

(b) Determine el valor de E° de la cupla $\text{ClO}_3^-/\text{HClO}$ (medio ácido).

Los diagramas de Latimer muestran que $E^\circ(\text{ClO}_3^-/\text{HClO}_2) = 1,181 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{HClO}_2/\text{HClO}) = 1,674 \text{ V}$. Pasando los E° a ΔG° , con la ecuación $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$, se tiene que

$$3\text{H}^+ + \text{ClO}_3^- + 2e^- \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \Delta G^\circ_1 = -2F(1,181\text{V}) = -227,88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$2\text{H}^+ + \text{HClO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \Delta G^\circ_2 = -2F(1,674\text{V}) = -323,01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como ΔG es función de estado pero ΔE NO, entonces ahora puedo sumar las ecuaciones y sumar ΔG s:

$$5\text{H}^+ + \text{ClO}_3^- + 4e^- \rightarrow \text{HClO} + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \Delta G^\circ_{\text{TOTAL}} = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -550,89\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Finalmente, $E^\circ(\text{ClO}_3^- / \text{HClO}) = \frac{-\Delta G^\circ_{\text{TOTAL}}}{4F} = 1,427\text{V}$



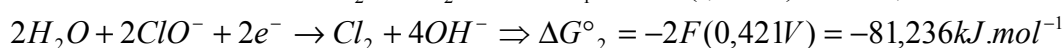
(c) ¿Es el Cl_2 inestable frente a la dismutación en algún medio (ácido o básico)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. El Cl_2 es inestable frente a la dismutación en medio ácido.
- ii. El Cl_2 es inestable frente a la dismutación en medio básico.
- iii. El Cl_2 no es inestable frente a la dismutación en ningún medio.
- iv. El Cl_2 es inestable frente a la dismutación tanto en medio ácido como básico.

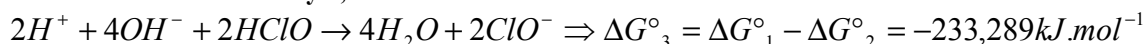
X

(d) Determine la constante de acidez del ácido hipocloroso (HClO). Dato: $K_w(25^\circ\text{C})=10^{-14}$.

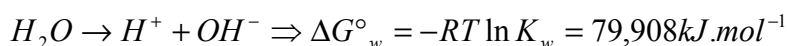
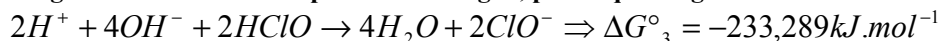
Los diagramas de Latimer me dan la información de las cuplas ClO^-/Cl_2 (medio básico) y HClO/Cl_2 (medio ácido). Hay que pasar la información a ΔG° que ES FUNCION DE ESTADO, y luego sumar y restar ecuaciones:



Restando las ecuaciones 1 y 2, se tiene:



Tengo la constante de autoprotólisis del agua, por lo que tengo el ΔG° asociado a dicha reacción:



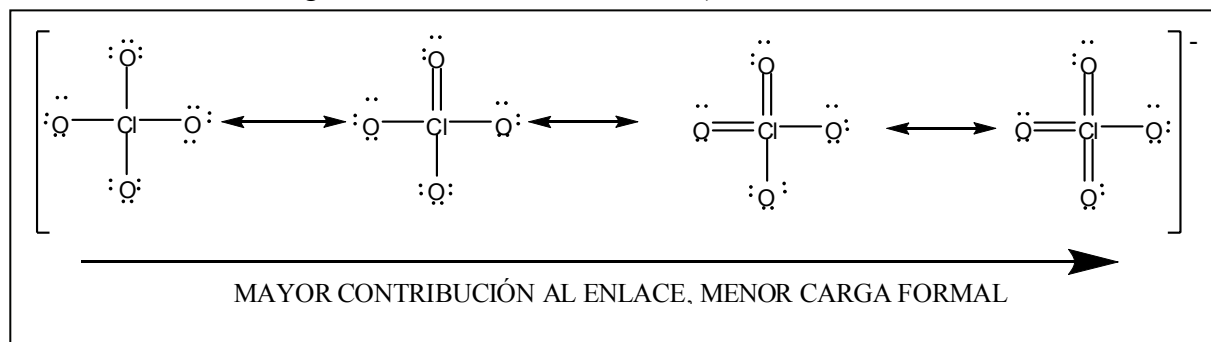
Sumando la ecuación 3 con 4 veces la autoprotólisis del agua y dividiendo la ecuación total por 2, se llega a:



Finalmente, $K_a = \exp(-\Delta G^\circ_4 / RT) = 2,7 \cdot 10^{-8}$

Por debajo del segundo período, las moléculas formadas por elementos representativos como el cloro pueden expandir su octeto, con el objetivo de disminuir la carga formal que posee el átomo central.

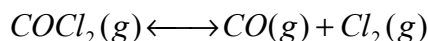
(e) Mostrar diferentes estructuras resonantes de Lewis del anión perclorato (al menos tres), indicando cuáles de ellas contribuyen más al enlace (basándose en el hecho de minimizar la carga formal sobre el cloro central).





Problema 2. (30 puntos)

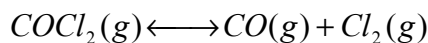
A 1000 K el fosgeno, COCl_2 , se descompone según la siguiente reacción:



Cuando se coloca 1 bar de fosgeno en un recipiente a 1000 K previamente evacuado se llega a una presión total de equilibrio de 1,17 bar.

- (a) Calcule las presiones parciales de todas las especies presentes en el equilibrio y el valor de K_p a 1000 K.

Teniendo la presión inicial de fosgeno y conociendo la presión del sistema en equilibrio, puedo obtener toda la información de las presiones de cada componente en el equilibrio mirando la estequiometría de la reacción:



EST. INICIAL

$$p_0 \qquad 0 \qquad 0$$

EST. DE EQUILIBRIO

$$p_0 - x \qquad x \qquad x$$

La presión total de equilibrio es la suma de las presiones parciales en el equilibrio:

$$p_{eq} = (p_0 - x) + x + x = p_0 + x = 1\text{bar} + x = 1,17\text{bar} \Rightarrow x = 0,17\text{bar}$$

$$\therefore p_{eq}^{\text{COCl}_2} = 0,83\text{bar}$$

$$p_{eq}^{\text{CO}} = p_{eq}^{\text{Cl}_2} = 0,17\text{bar}$$

Finalmente, se puede calcular K_p , según:
$$K_p = \frac{p_{eq}^{\text{CO}} \cdot p_{eq}^{\text{Cl}_2}}{p_{eq}^{\text{COCl}_2}} = \frac{(0,17)(0,17)}{(0,83)} = 0,0348$$

- (b) Cuando la presión de cada uno de las especies que intervienen en la reacción es 1 bar, ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. El equilibrio se desplaza hacia reactivos.
- ii. El equilibrio se desplaza hacia productos.
- iii. El sistema se encuentra en equilibrio en esas condiciones.

- (c) Indique si aumenta, disminuye o no cambia la fracción de fosgeno descompuesta si el recipiente contiene inicialmente, además de fosgeno (marcando con una cruz (X) la respuesta que tu consideres correcta):



i. 0,5 bar de $\text{Cl}_2(\text{g})$

i. Aumenta la fracción de fosgeno descompuesta.

ii. Disminuye la fracción de fosgeno descompuesta.

X

iii. No cambia la fracción de fosgeno descompuesta.

ii. 0,5 bar de $\text{N}_2(\text{g})$.

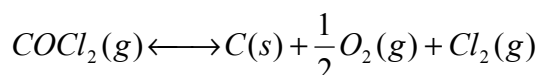
i. Aumenta la fracción de fosgeno descompuesta.

ii. Disminuye la fracción de fosgeno descompuesta.

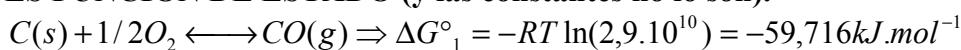
iii. No cambia la fracción de fosgeno descompuesta.

X

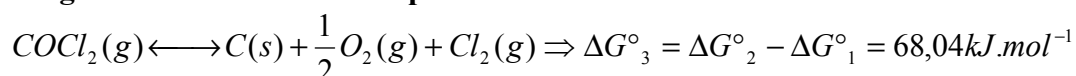
(d) Sabiendo que para la reacción de formación de $\text{CO}(\text{g})$, $K_p=2,9 \cdot 10^{10}$ (por mol de CO) a 1000K, calcule K_p para la reacción:



Tengo el valor de la constante para la reacción de descomposición de fosgeno en CO y Cl_2 y también el valor de la constante de formación de CO . De ese modo, puedo obtener los ΔG° asociados a cada reacción, y sumar las mismas empleando ΔG° que ES FUNCIÓN DE ESTADO (y las constantes no lo son).



Finalmente, la ecuación $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ puede escribirse como la segunda ecuación menos la primera:



Por último, el valor de K_p para la reacción de interés es

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ_3}{RT}\right) = 1,22 \cdot 10^{-12}$$

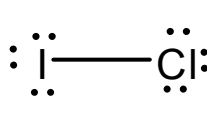
(Los valores de K_p son muy sensibles a la cantidad de decimales con que los participantes realicen los cálculos. No multar con más de 0,5 puntos este tipo de errores, a menos que sean groseros).

Es válido si hallan la constante haciendo $K_p = \frac{K_2}{K_1} = 1,22 \cdot 10^{-12}$, con K_1 y K_2 las constantes asociadas a las reacciones 1 y 2 anteriores.



Problema 3. (10 puntos)

- (a) Describa la estructura electrónica del interhalógeno ICl en términos de estructura de Lewis y bajo la teoría de enlace de valencia, indicando el número de orbitales σ y π y pares de electrones libres en la molécula.

<u>Estr. Lewis ICl =</u> 	<u>ENLACE DE VALENCIA ICl</u> Pares de electrones libres: 6 pares totales Número de enlaces σ : uno Número de enlaces π : ninguno Orbitales atómicos involucrados en los enlaces(s,p,d,sp ³ ,etc): orbitales pσ de los halógenos
---	--

- (b) ¿Cómo debería ser el módulo del momento dipolar de esa molécula diatómica?

- i. $|\mu| = 0$ puesto que es una molécula diatómica y si bien los átomos que la conforman poseen diferentes valores de electronegatividad, es claro que los electrones están delocalizados equitativamente en el enlace Cl-I y de ese modo no se genera un momento dipolar neto.
- ii. $|\mu| \neq 0$ puesto que los átomos poseen diferentes electronegatividades, lo cual genera un momento dipolar neto resultante.
- iii. $|\mu| < 0$ puesto que el Cl es más electronegativo que el I.
- iv. $|\mu| > 0$ puesto que si bien los átomos que conforman la molécula poseen idéntica electronegatividad (ambos son halógenos), igualmente la densidad electrónica está polarizada hacia el Cl.

- (c) Empleando la TREPEV, determine la geometría molecular de las siguientes especies y a partir de la Teoría de Enlace de Valencia, el número de enlaces σ y π en las mismas.

Molécula	Geometría Molecular	Numero de Enlaces σ y π
N ₃ ⁻	LINEAL	2 σ y 2 π
I ₃ ⁻	LINEAL	2 σ
O ₃	ANGULAR	2 σ y 1 π



Problema 4. (30 puntos)

Se determinó experimentalmente la velocidad inicial para la reacción $2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$ a 250°C obteniéndose los siguientes resultados:

Experiencia	$[NO]_0 / M$	$[Br_2]_0 / M$	$v_0 / M \cdot \text{seg}^{-1}$
1	0,3	0,1	$5,85 \times 10^{-5}$
2	0,3	0,05	$2,93 \times 10^{-5}$
3	0,6	0,05	$1,17 \times 10^{-4}$

(a) Determine el orden de reacción respecto a cada reactivo y el orden global de la reacción.

Se observa que cuando se duplica la concentración de Br_2 , (a concentración de NO constante), la velocidad inicial se duplica (experiencias 1 y 2), mientras que cuando se duplica la concentración en NO (a concentración de Br_2 constante), la velocidad se cuadruplica (experiencias 2 y 3).

De ese modo, la reacción es de orden 2 en NO, de orden 1 en Br_2 , y de orden 3 global.

La velocidad se puede escribir según $v = k[NO]^2[Br_2]$

(b) Obtenga la constante de velocidad, e indique las unidades de la misma.

A partir de alguno de los experimentos (cualquiera!), conociendo la velocidad inicial y las concentraciones iniciales se puede determinar la constante de velocidad. Tomando arbitrariamente la experiencia 1:

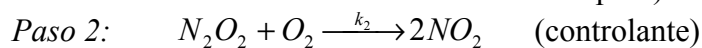
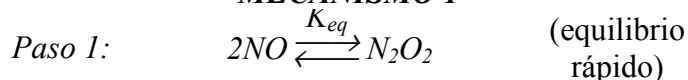
$$v_0 = k[NO]_0^2[Br_2]_0 \Rightarrow k = \frac{v_0}{[NO]_0^2[Br_2]_0} = 6,5 \times 10^{-3} M^{-2} \text{seg}^{-1}$$

Si el participante no coloca las unidades de la constante o las coloca mal, multar con la mitad de los puntos de este ítem.

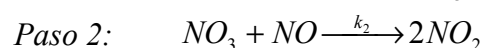
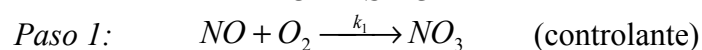


Por otro lado, se analizó la reacción $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, para la cual se verificó que la ley de velocidad se puede describir correctamente según $v = k[NO]^2[O_2]$. Los siguientes mecanismos fueron propuestos para analizar la naturaleza de la reacción:

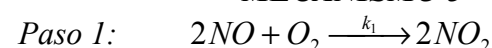
MECANISMO 1



MECANISMO 2



MECANISMO 3



(c) ¿Es alguno de los mecanismos propuestos anteriormente *probable* y *consistente* con la ley de velocidad experimental? Marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta (puede haber más de una):

- i. El mecanismo 2 es consistente puesto que como el paso 1 es el controlante, entonces la ley de velocidad debe escribirse como $v = k[NO]^2[O_2]$, resultado encontrado experimentalmente.
- ii. El mecanismo 2 es consistente puesto que este muestra que el oxígeno está involucrado en la reacción y la molecularidad en esta especie es igual al orden experimental.
- iii. El mecanismo 1 es consistente con lo obtenido experimentalmente puesto que el mismo predice que la velocidad debe escribirse según $v = k[NO]^2[O_2]$, lo cual se observa experimentalmente.
- iv. Si bien el mecanismo 3 es consistente con la ley de velocidad hallada experimentalmente, igualmente el mismo es improbable puesto que involucra un choque termolecular.
- v. El mecanismo 1 no es consistente con lo obtenido experimentalmente puesto que el mismo predice que la velocidad debe escribirse según $v = k[N_2O_2][O_2]$ lo cual no tiene sentido porque la misma debe depender de los reactivos.
- vi. El mecanismo 3 es consistente con la ley de velocidad y además es muy probable que la reacción proceda según el mismo.



(d) Analizando el mecanismo 2 propuesto anteriormente, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta respecto a la identidad de la especie NO_3 :

- | | | |
|------|------------------------------------|-------------------------------------|
| i. | NO_3 es un producto. | <input type="checkbox"/> |
| ii. | NO_3 es un estado de transición. | <input type="checkbox"/> |
| iii. | NO_3 es un intermediario. | <input checked="" type="checkbox"/> |