

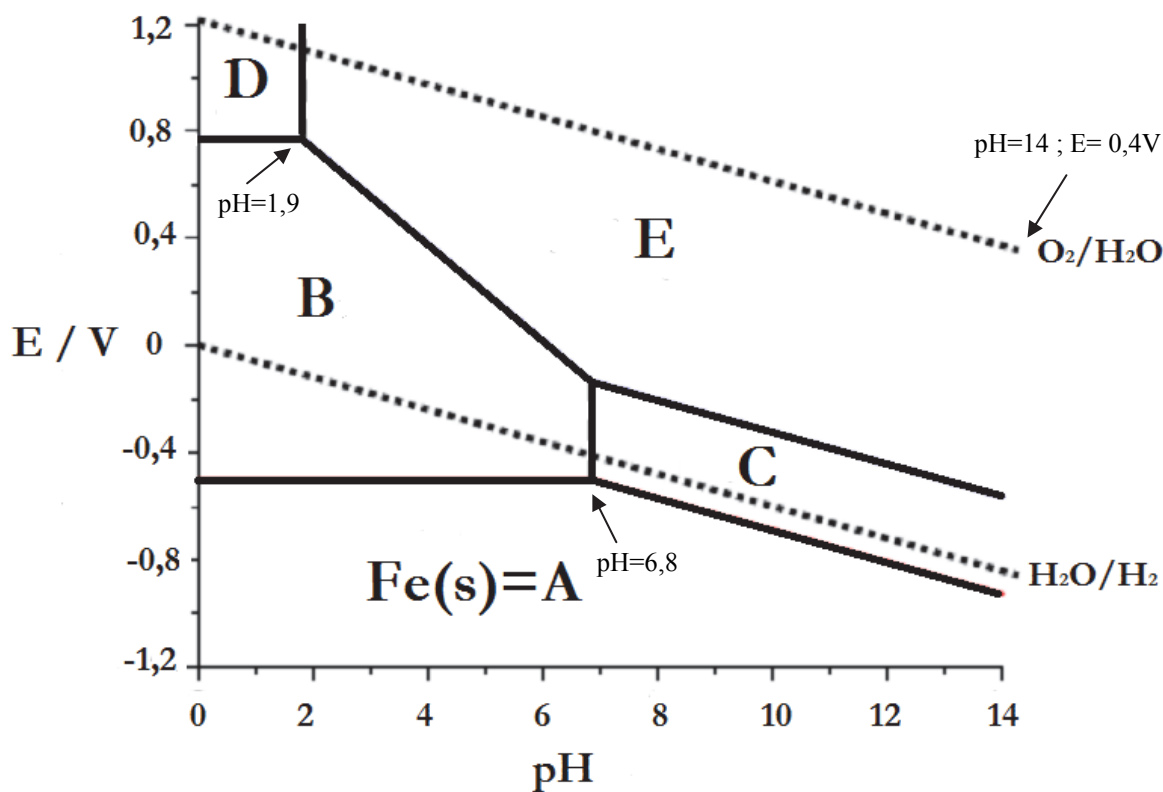


Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

Ejercicio 1 (30 Puntos, 80 Marcas Totales)

Los diagramas de Pourbaix (E vs pH), son muy útiles en química inorgánica puesto que resumen y condensan gran parte de la química Redox y Ácido Base de un sistema químico. Las rectas que separan las diferentes especies representan *condiciones de equilibrio* entre las mismas, y pueden determinarse analíticamente empleando la ecuación de Nernst. De ese modo, dichas rectas terminan delimitando “zonas de estabilidad” de las diferentes especies.

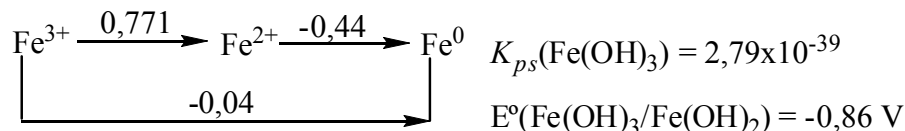
Se presenta a continuación el Diagrama de E vs pH para el hierro, con las especies más importantes nombradas con las letras **A - E**, y superpuesto al mismo las zonas de estabilidad del agua (líneas punteadas). Los diagramas fueron calculados empleando concentración $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para todas las especies solubles en el caso del hierro, y suponiendo $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ en el caso del agua.





EXAMEN

Valiéndote del siguiente diagrama de Latimer (pH = 0) y de los datos presentados a continuación



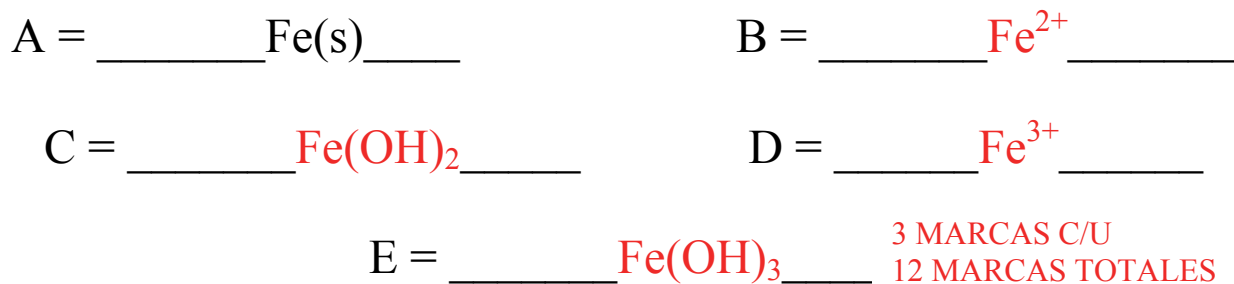
responde las siguientes preguntas:

(a) ¿Por qué la recta que separa las especies **B** y **C** es vertical? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. Porque en el proceso de conversión **B** → **C** no se intercambian protones.
- ii. Porque en el proceso de conversión **B** → **C** no se intercambian electrones.
- iii. Porque en el proceso de conversión **B** → **C** se intercambia la misma cantidad de protones que de electrones.
- iv. Porque en el proceso de conversión **B** → **C** se intercambia diferente cantidad de protones que de electrones.

5 MARCAS

(b) Determina la identidad de las especies **A – E**:





- (c) Estima el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ empleando únicamente el Diagrama de E vs pH. Si no pudiste asignar las especies en el punto anterior, calcula el mismo empleando el resto de los datos del ejercicio.

El pH en el cual precipita el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es aproximadamente 6,8. Como el diagrama está construido con $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2}\text{M}$, entonces se puede calcular fácil K_{ps} :

$$\text{pH} = 6,8 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 6,31 \times 10^{-8}\text{M}.$$

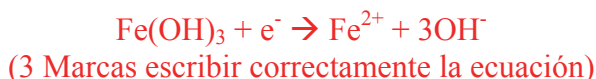
$$K_{ps} = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-2} \times (6,31 \times 10^{-8})^2 = 4 \times 10^{-17}$$

5 marcas por detectar que debe trabajar con $\text{pH} = 6,8$
7 marcas por llegar al resultado correcto.

12 marcas totales

- (d) Calcula, empleando la Ecuación de Nernst, el valor de la pendiente de la recta que separa las especies Fe^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en el diagrama de E vs pH. **Ayuda:** No es necesario que hayas identificado las diferentes especies en el ítem (a) para que resuelvas este ítem.

La ecuación asociada al proceso a describir es la siguiente:



La ecuación de Nernst par el proceso electroquímico en cuestión es:

$$\begin{aligned} E &= E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,06}{1} \log([\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{2+}]) = E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3} [\text{Fe}^{2+}]\right) = \\ &= E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,06}{1} \log(K_w^3 [\text{Fe}^{2+}]) - \frac{0,06}{1} \log([\text{H}^+]^{-3}) = E^\circ + 3 \times \frac{0,06}{1} \log([\text{H}^+]) = E^\circ - 0,18 \text{pH} \\ \therefore \text{pendiente} &= -0,18 \end{aligned}$$

15 marcas el procedimiento.

18 marcas totales



(e) Empleando la información provista por el Diagrama de E vs pH para la recta O₂/H₂O, calcula K_w.

Observando el potencial a pH=0 y a pH=14 del diagrama de E vs pH, se pueden plantear las siguientes hemirreacciones:



$$\Delta G = (-4F(0,4\text{V}-1,23\text{V}))/4 = 80078.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_w = \exp(-\Delta G/RT) = 9,5 \times 10^{-15} \approx 1 \times 10^{-14}$$

10 marcas por utilizar y describir las ecuaciones a dos pHs
8 marcas el desarrollo del resultado. 18 MARCAS TOTALES

(f) Si a una solución de **B** de concentración 10⁻² mol.L⁻¹ y pH = 0,5 se le burbujea O₂(g) a 1 atm, ¿qué esperas que suceda en el sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| i. B se oxidará a D . | <input checked="" type="checkbox"/> |
| ii. B se oxidará a E . | <input type="checkbox"/> |
| iii. B se oxidará a C . | <input type="checkbox"/> |
| iv. No sucederá nada. | <input type="checkbox"/> |

5 Marcas

(g) Si a una solución de **B** de concentración 10⁻² mol.L⁻¹ y pH = 0,5 se le burbujea H₂(g) a 1 atm, ¿qué sucederá en el sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| i. B se reducirá a A . | <input type="checkbox"/> |
| ii. B se reducirá a C . | <input type="checkbox"/> |
| iii. B precipitará. | <input type="checkbox"/> |
| iv. No sucederá nada. | <input checked="" type="checkbox"/> |

5 Marcas



(h) ¿Es posible termodinámicamente tener en solución acuosa las especies **A** y **B** en equilibrio? (asume concentraciones 10^{-2} mol.L⁻¹ para las especies disueltas). Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- | | | |
|------|--|-------------------------------------|
| i. | Si, puesto que en el diagrama de E vs pH hay una recta en la que ambas especies coexisten. | <input type="checkbox"/> |
| ii. | Si, siempre que el pH sea menor que 6,8. | <input type="checkbox"/> |
| iii. | No, puesto que A se oxidará a B . | <input checked="" type="checkbox"/> |
| iv. | No, puesto que B se reducirá a A . | <input type="checkbox"/> |

5 Marcas

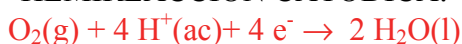
**Ejercicio 2 (30 Puntos, 61 Marcas Totales)**

Existe una creciente necesidad de suplantar fuentes de energía basadas en combustibles no renovables por dispositivos de conversión de energía basados en tecnologías limpias o ambientalmente amigables. Esto ha reflatado el interés en las celdas de combustible. Las celdas de combustible son pilas en las cuales los reactivos del ánodo y del cátodo (combustible y comburente) son alimentados en forma continua, con lo cual no se agota como las pilas convencionales. Las cargas son compensadas por el transporte de iones en el medio electrolítico.

Se construyó una celda de combustible de H_2/O_2 alimentada con H_2 y O_2 , ambos a $p = 1$ atm, utilizando H_3PO_4 1 mol.L^{-1} como electrolito, la cual opera a una temperatura de 25°C . (Datos: $E^\circ(H^+/H_2) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23\text{V}$)

- (a) Describe la hemirreacción catódica, anódica y la reacción total que se produce dentro de la celda de combustible.

HEMIREACCIÓN CATÓDICA:



HEMIREACCIÓN ANÓDICA:



REACCIÓN GLOBAL DE LA CELDA:



2 Marcas cada hemirreacción, 3 marcas reacción global. 7 marcas totales.

- (b) Si se aumenta el pH de la celda, ¿qué esperas que suceda con el *potencial catódico*? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. Aumenta $0,015 \text{ V}$ por cada aumento en una unidad de pH producido.
- ii. Disminuye $0,059 \text{ V}$ por cada aumento en una unidad de pH producido.
- iii. Disminuye $0,015 \text{ V}$ por cada aumento en una unidad de pH producido.
- iv. No cambiará porque la reacción no depende de la concentración de protones.

5 Marcas.
2M si
marca la
iii



(c) Al aumentar la presión de Hidrógeno, ¿qué esperas que suceda con el potencial de la celda? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. 5 Marcas

- i. El potencial aumenta según la dependencia $E_{\text{celda}} = 1,23\text{V} + (0,06/4)\log(p^2(\text{H}_2))$
- ii. El potencial disminuye según la dependencia $E_{\text{celda}} = 1,23\text{V} - (0,06/4)\log(p(\text{H}_2))$
- iii. El potencial aumenta según la dependencia $E_{\text{celda}} = -1,23\text{V} + (0,06)\log(p^2(\text{H}_2))$
- iv. El potencial es independiente de $p(\text{H}_2)$, e igual a 1,23 V.

Se está investigando la posibilidad de utilizar otros combustibles que tengan mayores densidades energéticas específicas y/o cuya manipulación sea más sencilla que el H_2 gaseoso.

(d) De los combustibles y sus respectivas reacciones de oxidación que se listan a continuación, indica con una cruz (X) cuál o cuáles proveen un potencial normal de celda mayor al de la celda H_2/O_2 :

- i. Metanol, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$, $E^\circ = 0,046\text{ V}$
- ii. Ácido Fórmico, $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$, $E^\circ = -0,11\text{ V}$
- iii. Formaldehido, $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$, $E^\circ = -0,08\text{ V}$
- iv. Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 12\text{H}^+$, $E^\circ = 0,085\text{ V}$
- v. Ninguna de las opciones anteriores.

2,5 Marcas cada correcta, 5 marcas totales.
Si marca alguna incorrecta, cero marcas totales



- (e) Una posibilidad tecnológica para obtener H_2 es la electrólisis del agua. En la misma se utiliza energía eléctrica proveniente de fuentes renovables (por ejemplo solar o eólica) para almacenarla en el H_2 generado por electro-reducción de protón a través de la reacción $H^+ \rightarrow H_2$. ¿Cuántos moles de H_2 puede generar diariamente una celda de electrólisis que opera a 10 A durante 14 hrs diarias?

Por Ley de Faraday:

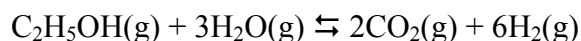
$$n_{H_2} = \frac{I}{nF} t = \frac{10 \left(\frac{C}{s} \right)}{2 \times 96485 \left(\frac{C}{mol} \right)} \left(15h \times 3600 \frac{s}{h} \right)$$

$$n_{H_2} = 2,8 \text{ moles}$$

12 marcas

Una segunda posibilidad para producir H_2 , actualmente mucho más desarrollada, es el reformado de hidrocarburos. En este procedimiento se utilizan hidrocarburos fósiles u obtenidos de biomasa como reactivos para la producción de hidrógeno vía reacción química catalizada, lo cual ocurre en fase faseosa a altas temperaturas.

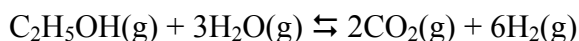
En el caso de utilizar etanol con cantidades estequiométricas de agua la reacción



alcanza rápidamente el equilibrio a presión de 1 atm.



- (f) Calcular la temperatura mínima necesaria para lograr una presión parcial de $\text{H}_2(\text{g})$ mayor a 0,72 atm sabiendo que la dependencia de la constante de equilibrio de la reacción con la temperatura (¡en Kelvin!) es $\ln K = 36,989 - \frac{18880,7}{T}$. Recuerda que se trabaja a presión constante de 1 atm.



En primer lugar se puede vincular las presiones de los productos de reacción vinculando las mismas a través de las estequiometría del sistema:

$$\frac{p(\text{H}_2)V}{p(\text{CO}_2)V} = \frac{n\text{H}_2}{n\text{CO}_2} = \frac{6}{2} = 3 \Rightarrow p(\text{CO}_2) = \frac{p(\text{H}_2)}{3} = 0,24\text{atm} \quad (3 \text{ marcas})$$

Luego, sabiendo que la presión total del sistema es 1 atm, se deduce que:

$$p(\text{Et}) + p(\text{ag}) + p(\text{H}_2) + p(\text{CO}_2) = 1 \Rightarrow p(\text{Et}) + p(\text{ag}) = 1 - 0,24 - 0,72 = 0,04\text{atm} \quad (3 \text{ marcas})$$

Las presiones de los reactivos también se pueden vincular mediante estequiometría porque el enunciado aclara que se colocan cantidades estequiométricas de agua y etanol. De ese modo:

$$\frac{n(\text{Et})}{n(\text{ag})} = \frac{1}{3} = \frac{p(\text{Et})V}{p(\text{ag})V} \Rightarrow 3p(\text{Et}) = p(\text{ag}) \quad \text{De ese modo,} \quad \begin{array}{l} 4p(\text{Et}) = 0,04\text{atm} \Rightarrow \\ p(\text{Et}) = 0,01\text{atm}; p(\text{ag}) = 0,03\text{atm} \end{array} \quad (5 \text{ marcas})$$

Al conocer todas las presiones parciales en el equilibrio, se puede determinar K:

$$K = \frac{p(\text{H}_2)^6 p(\text{CO}_2)^2}{p(\text{Et})p(\text{ag})^3} = 29720,33 \quad (3 \text{ marcas})$$

Finalmente, de la expresión de K vs T, se obtiene la temperatura:

$$T = -18880,7 / [\ln K - 36,989] = 707,4\text{K}$$

(3 marcas) 17 marcas totales.

(g) Estima el ΔS° de la reacción. Asume que ΔS y ΔH no varían con la temperatura.



$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \left(36,989 - \frac{18880,7}{T} \right) =$$
$$= -307,52T - 156974,1 = -T\Delta S + \Delta H$$

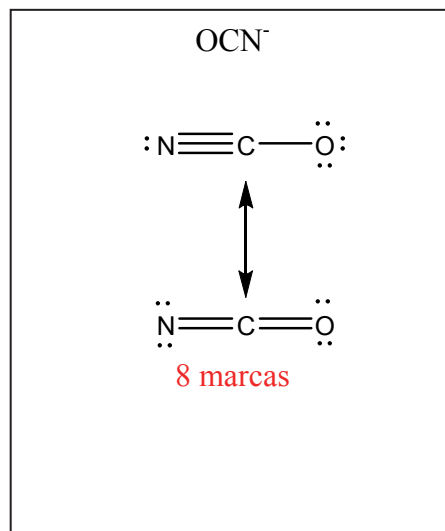
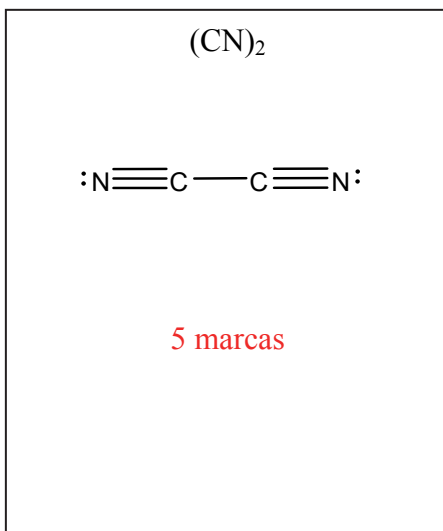
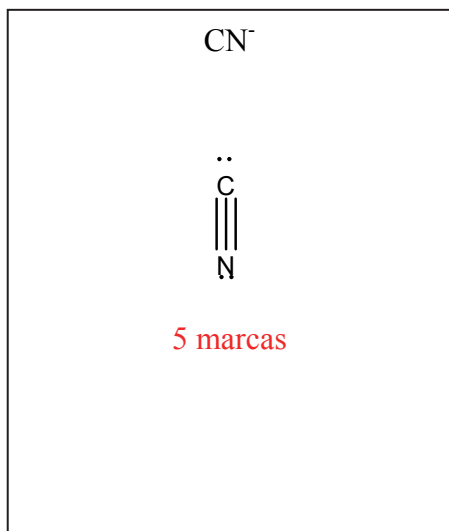
$$\Delta S = 307,52 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

10 marcas

**Ejercicio 3 (20 Puntos, 64 Marcas Totales)**

Algunos compuestos químicos que tienen propiedades similares a las de los halógenos, son llamados “pseudohalógenos”. Las similitudes incluyen la formación de los ácidos pseudohalogenhídricos (análogos al clorhídrico), los interpseudohalógenos y los polipseudohalógenos. Son ejemplo las siguientes especies: CN^- , OCN^- , SCN^- , SeCN^- .

- (a) Describe empleando estructuras de Lewis la distribución electrónica en las especies cianuro (CN^-), cianógeno ($(\text{CN})_2$) y cianato (OCN^-).



- (b) Describe, empleando TREPEV, la geometría molecular local en torno a los átomos subrayados en el cianato (OCN^-) y en el cianógeno ($(\text{CN})_2$).

GEOMETRÍA MOLECULAR EN TORNO AL C EN EL OCN^- :

Lineal

GEOMETRÍA MOLECULAR EN TORNO A LOS S EN EL $(\text{SCN})_2$:

Lineal

5 marcas cada correcta. No se doble penaliza si arrastra error de las Lewis. 10 marcas totales.



- (c) Describe la estructura electrónica en la molécula de $(\text{CN})_2$ empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Indica hibridización de los átomos que corresponda, número de enlaces σ y número de enlaces π . En caso de que un átomo no hibridice, escribe la palabra “NO” para aclararlo.

HIBRIDIZACIÓN DE LOS ÁTOMOS:

Carbonos: **sp**

Nitrógenos: **NO**

NÚMERO DE ENLACES σ TOTALES EN LA MOLÉCULA:

3

NÚMERO DE ENLACES π TOTALES EN LA MOLÉCULA:

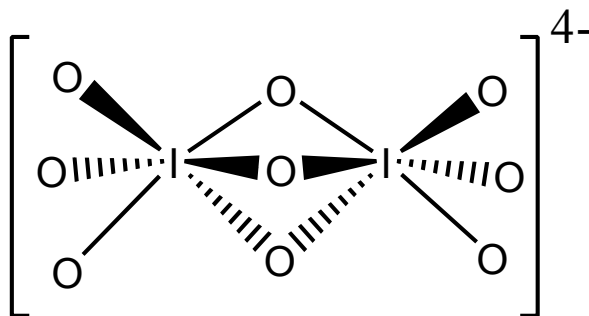
4

4 marcas cada correcta. 16 marcas totales.

En los oxoácidos y oxoaniones del Iodo, es común encontrar al I en ambientes octaédricos. Ejemplos de estos sistemas son las especies H_5IO_6 , $[\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}]^{4-}$ y $[\text{I}_2\text{O}_9]^{4-}$. Estas especies se interconvierten entre sí a través de los siguientes equilibrios ácido-base simultáneos:



La conectividad de los átomos en la especie $[\text{I}_2\text{O}_9]^{4-}$ se presenta a continuación:





(d) ¿Cuántos tipos diferentes de distancias I-O esperas que presente esta especie? Marca con una cruz

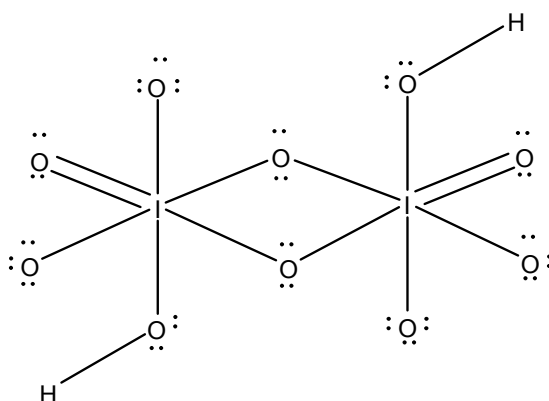
(X) la respuesta que consideres correcta.

5 Marcas

- i. En este compuesto hay dos tipos diferentes de distancias O-I. Las distancias más largas son las distancias entre los Iodos y los oxígenos del puente.
- ii. En este compuesto hay tres tipos de distancias diferentes O-I. Las distancias más largas son las distancias entre los Iodos y los oxígenos del puente.
- iii. En este compuesto hay dos tipos diferentes de distancias O-I. Las distancias más largas son las distancias entre los Iodos y los oxígenos terminales.
- iv. En este compuesto hay tres tipos de distancias diferentes O-I. Las distancias más largas son las distancias entre los Iodos y los oxígenos terminales.
- v. Todas las distancias I-O son iguales en el sistema.

(e) Propone una estructura de Lewis aceptable para la especie $[\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}]^{4+}$. Dibuja una estructura resonante que contribuya en buena medida a la descripción del enlace.

Possible estructura de Lewis.



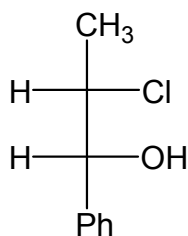
10 marcas por conectividad y número de electrones correcta. 5 marcas por distribución correcta de electrones minimizando la carga formal del I.

15 marcas totales

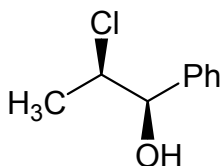


Ejercicio 4 (20 Puntos, 31 Marcas Totales)

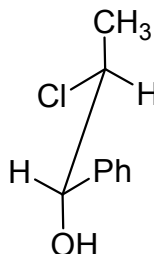
(a) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



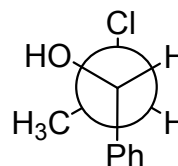
A



B



C



D

¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

6 Marcas Totales; 2 Marcas por respuesta

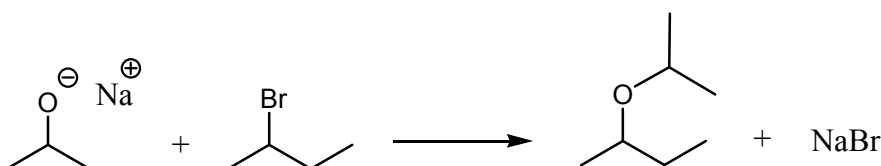
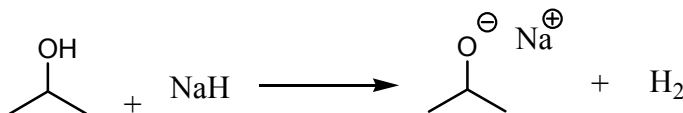
(i) Los compuestos **B** y **C**
son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D**
son diastereómeros

(ii) Los compuestos **A** y **D**
son enantiómeros

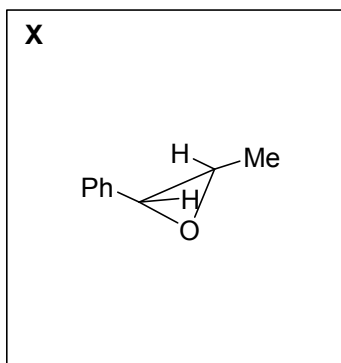
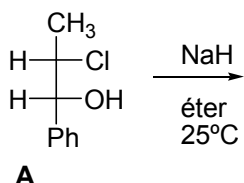
(iv) Los compuestos **A** y **C**
son enantiómeros

(b) Los alcoholes son compuestos poco ácidos con valores de pK_a entre 17 – 18. Sin embargo, cuando se los hace reaccionar con una base muy fuerte, como el hidruro de sodio (NaH), se forma un alcóxido, como se muestra a continuación.

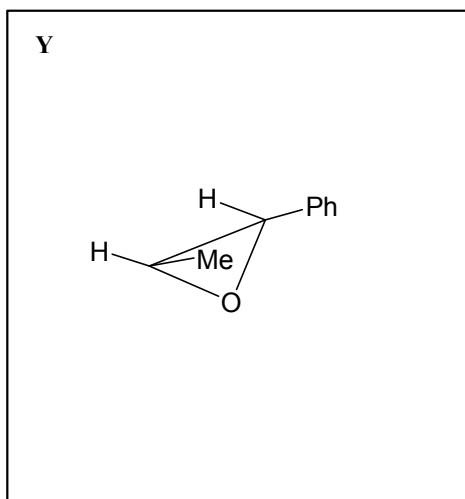
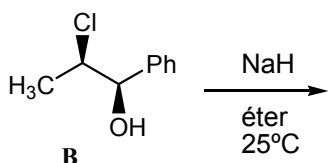


El alcóxido así obtenido se convierte en un excelente nucleófilo, que en presencia de un halogenuro de alquilo reacciona a través de una reacción de sustitución nucleofílica.

(i) El tratamiento del compuesto **A** del ítem (a) con NaH / éter a 0°C da un sólo producto **X**. Dibuja la estructura del producto **X** en el correspondiente recuadro. **3 Marcas**



(ii) El tratamiento del compuesto **B** del ítem (a) con NaH / éter a 0°C da un sólo producto **Y**. Dibuja la estructura del producto **Y** en el correspondiente recuadro. **3 Marcas**



(iii) ¿Qué relación de estereoisomería presentan los compuestos **X** e **Y**? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **2 Marcas**

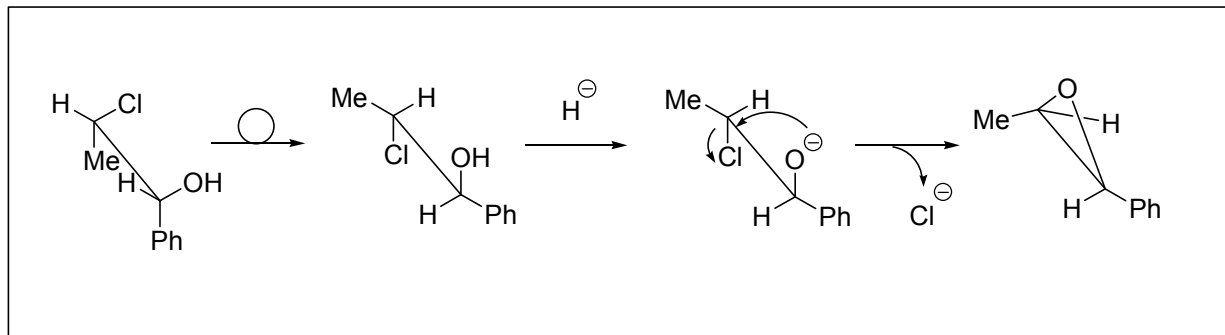
(i) Los compuestos **X** e **Y** son enantiómeros

(iii) Los compuestos **X** e **Y** son diastereómeros

(ii) Los compuestos **X** e **Y** son isómeros geométricos

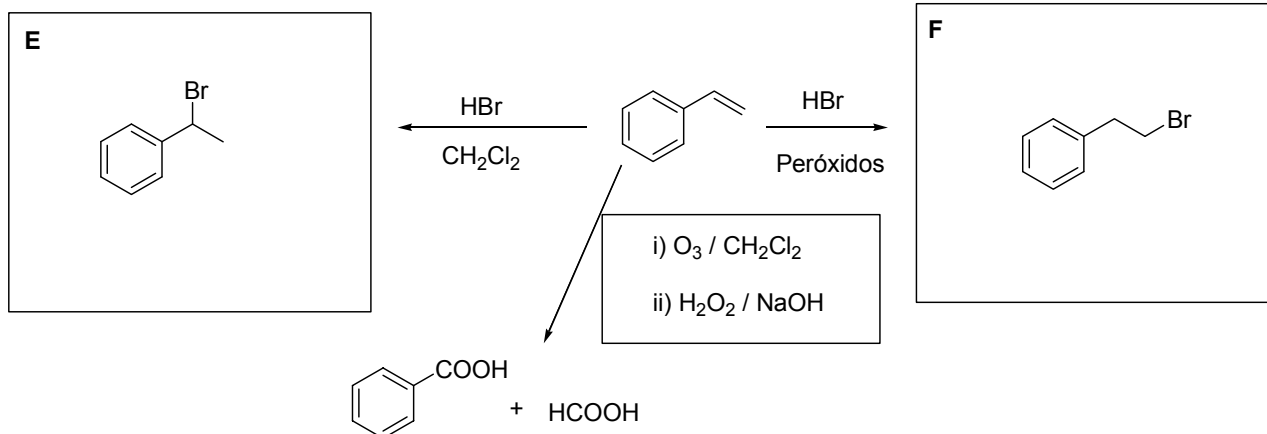
(iv) Los compuestos **X** e **Y** no presentan estereoisomería

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **A** en **X** en el correspondiente recuadro. **6 Marcas**



(c) Dibuja en los correspondientes recuadros las estructuras de los productos E y F e indica el reactivo necesario para obtener ácido benzoico y ácido fórmico.

11 Marcas totales, 4 Marcas por cada estructura correcta; 3 Marcas por reactivo correcto.



**ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES**

| | | |
|---|---|--|
| $1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ | | $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$ |
| $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ | $R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$ | $F \cong 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ |
| $p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$ | $pV = nRT$ | $p_i = x_i p_i^*$ |
| $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$ | $\Pi = i.cRT$ | $H = U + PV$ |
| $G = H - TS$ | $\Delta G = -nF\Delta E$ | $\Delta G = -RT \ln K$ |
| Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$ | | |
| $\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$ | $\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$ | $k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$ |
| Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$ | | |

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero

$$[A(t)] = [A]_0 - akt$$

orden uno

$$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$$

orden 2

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$