

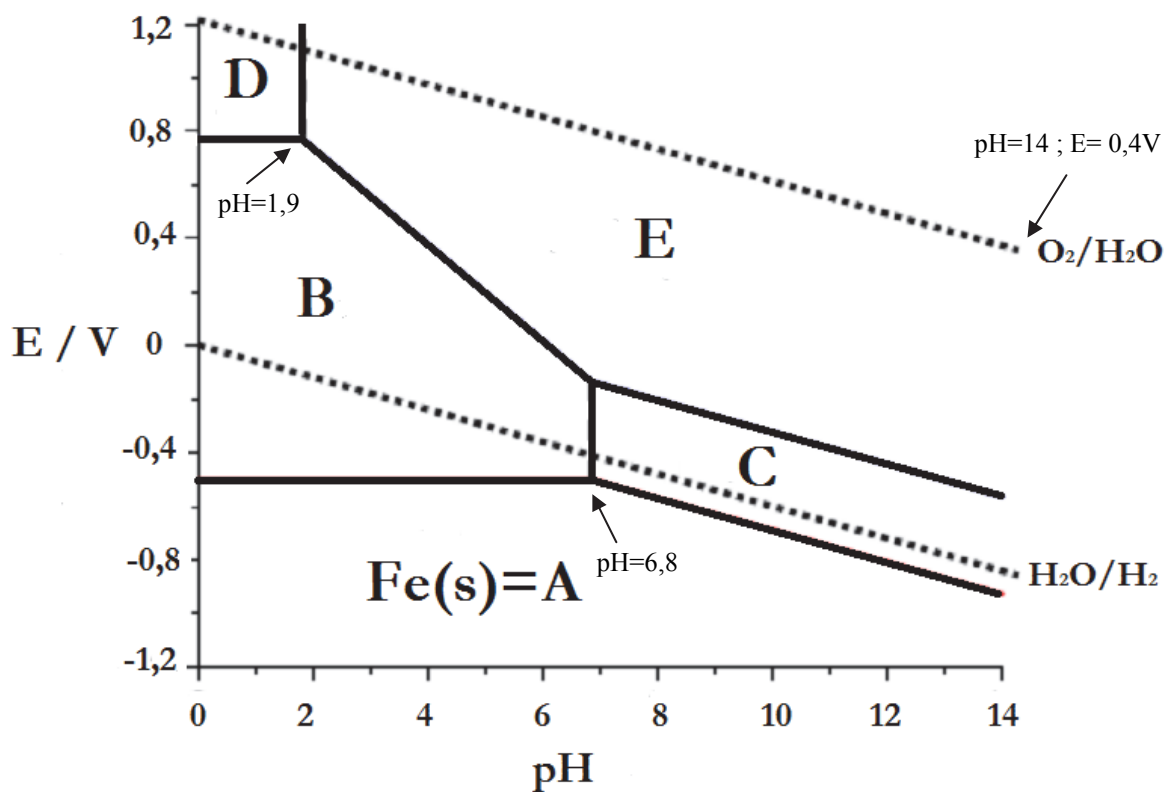


**Nota:** En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

### Ejercicio 1 (30 Puntos)

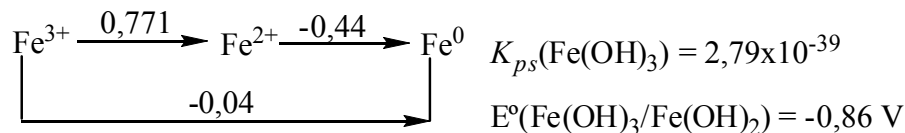
Los diagramas de Pourbaix (E vs pH), son muy útiles en química inorgánica puesto que resumen y condensan gran parte de la química Redox y Ácido Base de un sistema químico. Las rectas que separan las diferentes especies representan *condiciones de equilibrio* entre las mismas, y pueden determinarse analíticamente 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.





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:

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

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

A = \_\_\_\_\_ Fe(s) \_\_\_\_\_      B = \_\_\_\_\_  
C = \_\_\_\_\_      D = \_\_\_\_\_  
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.

- (d) Calcula, empleando la Ecuación de Nernst, el valor de la pendiente de la recta que separa las especies  $\text{Fe}^{2+}$  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.



(e) Empleando la información provista por el Diagrama de E vs pH para la recta  $O_2/H_2O$ , calcula  $K_w$ .

(f) Si a una solución de **B** de concentración  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  y  $\text{pH} = 0,5$  se le burbujea  $O_2(g)$  a 1 atm, ¿qué esperas que suceda en el sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

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

(g) Si a una solución de **B** de concentración  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  y  $\text{pH} = 0,5$  se le burbujea  $H_2(g)$  a 1 atm, ¿qué sucederá en el sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

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



(h) ¿Es posible termodinámicamente tener en solución acuosa las especies **A** y **B** en equilibrio? (asume concentraciones  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> 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.
- ii. Si, siempre que el pH sea menor que 6,8.
- iii. No, puesto que **A** se oxidará a **B**.
- iv. No, puesto que **B** se reducirá a **A**.

**Ejercicio 2 (30 Puntos)**

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  $H_3PO_4$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  como electrolito, la cual opera a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . (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:

- (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.



(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.

- 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  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2/\text{O}_2$ :

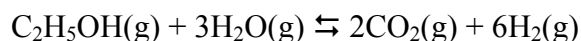
- i. Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+$ ,  $E^\circ = 0,046\text{ V}$
- ii. Ácido Fórmico,  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ ,  $E^\circ = -0,11\text{ V}$
- iii. Formaldehído,  $\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$ ,  $E^\circ = -0,08\text{ V}$
- 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.



- (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?

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.



(g) Estima el  $\Delta S^\circ$  de la reacción. Asume que  $\Delta S$  y  $\Delta H$  no varían con la temperatura.

**Ejercicio 3 (20 Puntos)**

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:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SeCN}^-$ .

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

$\text{CN}^-$	$(\text{CN})_2$	$\text{OCN}^-$

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

GEOMETRÍA MOLECULAR EN TORNO AL C EN EL  $\text{OCN}^-$ :

GEOMETRÍA MOLECULAR EN TORNO AL C EN EL  $(\text{CN})_2$ :



- (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  $\sigma$  y número de enlaces  $\pi$ . En caso de que un átomo no hibridice, escribe la palabra “NO” para aclararlo.

HIBRIDIZACIÓN DE LOS ÁTOMOS:

Carbonos:

Nitrógenos:

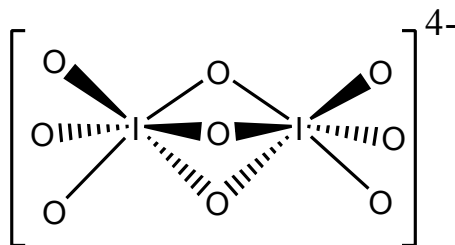
NÚMERO DE ENLACES  $\sigma$  TOTALES EN LA MOLÉCULA:

NÚMERO DE ENLACES  $\pi$  TOTALES EN LA MOLÉCULA:

En los oxoácidos y oxoaniones del Iodo, es común encontrar al I en ambientes octaédricos. Ejemplos de estos sistemas son las especies  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ,  $[\text{H}_2\text{I}_2\text{O}_{10}]^{4-}$  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:





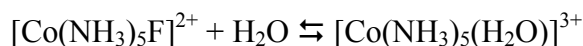
(d) ¿Cuántos tipos diferentes de distancias I-O esperas que presente esta especie? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- 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.

**Ejercicio 4 (20 Puntos)**

Se estudió la cinética de intercambio de ligandos en el complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{F}]^{2+}$  (Complejo A) en presencia de agua, produciendo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (Complejo B). Esta reacción se describe según:



A partir de experiencias previas realizadas, se sabe que la reacción es de orden cero respecto a agua, y que el tiempo de vida media de la reacción es independiente de la concentración inicial de complejo.

Teniendo presente esta información, se realizó el siguiente experimento con el fin de hallar la constante de velocidad de la reacción directa ( $k_1$ ).

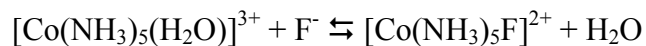
Experimento 1	
t / hr	[A] / mol.L <sup>-1</sup>
0	0,100
62,25	0,098

- (a) ¿Cuál es el orden de reacción con respecto al complejo A? Determina la constante de velocidad para la reacción directa ( $k_1$ ). **Ayuda:** Recuerda que las ecuaciones que describen la dependencia temporal de la concentración para los diferentes ordenes se encuentran en la hoja final del examen.

ORDEN EN A: \_\_\_\_\_  $k_1$ : \_\_\_\_\_



Se estudió la reacción inversa, analizando la cinética de entrada de  $F^-$  en el compuesto B, según



Experimento	$[B]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[F^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	0,200	0,100	$1,24 \times 10^{-4}$
2	0,200	0,400	$4,96 \times 10^{-4}$
3	0,100	0,100	$6,19 \times 10^{-5}$

(b) Determina el orden de reacción en B y  $F^-$  y la constante de velocidad para la reacción inversa ( $k_{-1}$ ).

ORDEN EN B: \_\_\_\_\_ ORDEN EN  $F^-$ : \_\_\_\_\_  $k_{-1}$ : \_\_\_\_\_



- (c) Sabiendo que la constante de velocidad para la reacción directa ( $k_1$ ) se duplica cuando la temperatura aumenta de 25°C a 35°C, calcula la energía de activación de dicho proceso, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN DE LA REACCIÓN DIRECTA: \_\_\_\_\_  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



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

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \equiv 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$\Pi = i.cRT$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
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

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