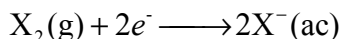




**Nota:** En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

**Ejercicio 1 (30 Puntos)**

La química principal de los bihalógenos  $X_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ) involucra su comportamiento como oxidantes en solución acuosa, reduciéndose a los halogenuros  $X^-(ac)$  correspondientes, reacción descrita mediante la siguiente ecuación química:



A lo largo de este ejercicio buscaremos explorar cómo cambia el poder oxidante de los halógenos, y para esto trataremos de partir la reacción anterior en 3 partes, analizando cómo las diferentes partes que componen en conjunto al proceso Rédox de interés varían para las diferentes especies, buscando establecer alguna tendencia.

*Nota:* Para simplificar el problema, supondremos que **TODOS** los halógenos  $X_2$  se encuentran como gases en condiciones ambiente.

*Parte I: Energías de Enlace X-X*

El proceso de reducción de los bihalógenos puede pensarse como un paso inicial que involucra la ruptura de los enlaces presentes en las moléculas de  $X_2$ . Para analizar cuantitativamente dicho proceso, se presentan a continuación las Energías de Enlace:

Bihalógeno	Energía de Enlace / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$F_2$	159
$Cl_2$	243
$Br_2$	193
$I_2$	151

- (a) Describe la ecuación del proceso químico asociado a la “Energía de Enlace” para un halógeno genérico  $X_2$ . No olvides colocar los estados de agregación de todas las especies y balancear la reacción correctamente.



(b) Olvidándonos por un momento del  $F_2$ , la energía de enlace para las especies  $X_2$  restantes ( $Cl_2$ ,  $Br_2$  y  $I_2$ ) disminuye al bajar en el grupo. ¿A qué se consideras que se debe esto? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s) (¡Puede ser más de una!)

- i. La energía de enlace disminuye ya que al bajar en el grupo los átomos se vuelven menos electronegativos.
- ii. La energía de enlace disminuye debido a que los orbitales involucrados en la formación del enlace se vuelven más difusos lo cual genera que los enlaces se vuelvan más débiles.
- iii. La energía de enlace disminuye debido a que al bajar en el grupo las especies se vuelven más oxidantes.
- iv. La energía de enlace disminuye porque los radios atómicos aumentan lo cual conlleva a enlaces más largos y más fáciles de romper.
- v. La energía de enlace disminuye porque los enlaces se vuelven más iónicos al bajar en el grupo.

(c) En base a la tendencia previa, sería esperable que el enlace en el  $F_2$  posea la mayor energía de la serie, y sin embargo su energía de enlace es comparable a la del  $I_2$ . ¿A qué consideras que se debe esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. El  $F_2$  presenta una energía de enlace menor a la esperada debido a que por su pequeño tamaño, los pares libres de los átomos de Flúor se repelen favoreciendo la ruptura de la molécula.
- ii. El  $F_2$  presenta una energía de enlace menor a la esperada debido a que se encuentra en el segundo período y entonces no extiende su octeto para disminuir su carga formal, como sí lo hacen las otras especies.
- iii. El  $F_2$  presenta una energía de enlace menor a la esperada debido a que el  $F^-$  es muy poco polarizable, lo cual genera que sea difícil romper el enlace F-F.
- iv. Ninguna de las opciones anteriores es correcta.



(d) Si el proceso de ruptura del enlace X-X fuese *el único* determinante del poder oxidante de los bihalógenos, ¿cómo esperarías que fuese el orden de los  $E^\circ(X_2/X^-)$  para dichas especies?

ORDEN CRECIENTE DE  $E^\circ(X_2/X^-)$  SEGÚN EL PROCESO ANALIZADO EN LA PARTE I:

\_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_

Parte II: Energías de Unión Electrónica (Afinidades Electrónicas)

La Energía de Unión Electrónica (EUE) es un proceso clave a analizar para entender el poder oxidante de los bihalógenos, y representa el cambio energético asociado al proceso  $X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g)$

Halógeno	EUE / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	-322,2
Cl	-348,7
Br	-324,5
I	-295,3

(e) Teniendo en cuenta que el F es el átomo más electronegativo del grupo, sería esperable encontrar que tuviese la mayor afinidad electrónica (en módulo) de la serie, y sin embargo su valor es similar a la del Br. ¿A qué se debe esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta (¡Puede ser más de una!)

- i. Se debe al pequeño tamaño del F, que genera que las repulsiones electrónicas sean elevadas en el  $F^-$ .
- ii. Se debe a errores de medición, ya que todos los valores de EUE son muy similares, por lo que un pequeño error experimental puede justificar los valores obtenidos.
- iii. Se debe a que el Br, al poseer orbitales más difusos, puede acomodar más eficientemente la carga negativa que el F.
- iv. Se debe a que la electronegatividad no tiene nada que ver con el proceso analizado.
- v. Ninguna de las anteriores es correcta.



- (f) Si la afinidad electrónica de los halógenos atómicos fuese *el único* determinante del poder oxidante de los bihalógenos, ¿cómo esperarías que sea el orden de los  $E^\circ(X_2/X^-)$  para dichas especies?

ORDEN CRECIENTE DE  $E^\circ(X_2/X^-)$  SEGÚN EL PROCESO ANALIZADO EN LA PARTE II:

\_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_

Parte III: Energías de Hidratación

La energía de hidratación corresponde a otro proceso fundamental que nos servirá para entender el poder oxidante de los halógenos: la estabilización de los iones formados en solución.



En líneas generales, la Energía de Hidratación es proporcional a la densidad de carga de la especie que se hidrata, o sea a  $\rho = \frac{q^2}{r}$ . Aquí,  $q$  es la carga del ión (en el caso de los halogenuros,  $q = -1$ ) y  $r$  es el radio del mismo. Para los halogenuros,  $\Delta U_{hidr}$  (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) puede estimarse empleando la siguiente ecuación ( $r$  en Amstrongs):

$$\overline{\Delta U_{hidr}} = 48,439 - 751,73\rho$$

Halogenuro	$r / \text{Å}$	$\Delta U_{hidr}^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
F	1,36	-505,4
Cl	1,81	-363,2
Br	1,96	-335,9
I	2,20	-294,9

- (g) Si el proceso de hidratación fuese *el único* determinante del poder oxidante de los bihalógenos, ¿cómo sería el orden de  $E^\circ(X_2/X^-)$  de dichas especies?



ORDEN CRECIENTE DE  $E^\circ(X_2/X^-)$  SEGÚN EL PROCESO ANALIZADO EN LA PARTE III:

\_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_ < \_\_\_\_\_

Parte IV: Análisis conjunto de los 3 procesos analizados

Habiendo analizado por separado los procesos de ruptura del enlace X-X, la afinidad electrónica de los átomos de X y la posterior hidratación de los aniones formados, en esta parte del ejercicio nos propondremos analizar todos esos efectos en conjunto, puesto que todos contribuyen en mayor o menor medida al poder oxidante de los halógenos analizados.

(h) Calcula, empleando todos los valores presentados anteriormente en las *Partes I II y III* del ejercicio, el  $\Delta U^\circ$  para el proceso de reducción de los bihalógenos  $F_2$  y  $Cl_2$  ( $X_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(ac)$ )

**Cálculos Flúor:**

$$\Delta U^\circ(F_2/F^-) = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

**Cálculos Cloro:**

$$\Delta U^\circ(Cl_2/Cl^-) = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$



- (i) El potencial de reducción tabulado para  $F_2$  es  $E^\circ(F_2/F^-) = 2,87V$ . Calcula  $\Delta S^\circ$  para el proceso de reducción  $F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$ . Supone que  $\Delta U^\circ = \Delta H^\circ$  y en caso de que no hayas podido realizar el ítem (h), emplea  $\Delta U^\circ(F_2/F^-) = -1500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta S^\circ(F_2/F^-) = \underline{\hspace{10cm}} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Los potenciales de reducción  $E^\circ(X_2/X^-)$  para el grupo se presentan en la siguiente tabla.

X	$E^\circ(X_2/X^-) / V$
F	2,87
Cl	1,36
Br	1,09
I	0,53

- (j) En vista a la tendencia de potenciales presentada: ¿cuál de todos los procesos es dominante en la tendencia presente en el poder oxidante de los halógenos?

- i. El proceso está dominado por la energía de enlace X-X, puesto que los bihalógenos con enlaces más débiles son los que más tendencia tienen a formar las especies  $X^-$  y por lo tanto son los más oxidantes.





- ii. El proceso está dominado por la EUE de los diferentes halógenos, puesto que los halógenos más electronegativos son los que estabilizan mejor la carga negativa y consecuentemente serán los más oxidantes.
- iii. El proceso está dominado por la Energía de Hidratación de los halogenuros  $X^-$  formados, debido a que los diferentes halogenuros tienen densidades de carga ( $\rho$ ) muy diferentes las cuales se traducen en Energías de Hidratación muy diferentes, marcando la mayor diferencia energética entre todas las propiedades analizadas para el grupo.
- iv. El proceso está dominado por la Entropía del Proceso de reducción, ya que los diferentes halógenos poseen diferentes tamaños y eso conlleva a cambios entrópicos drásticos entre las diferentes especies analizadas.



### Ejercicio 2 (25 Puntos)

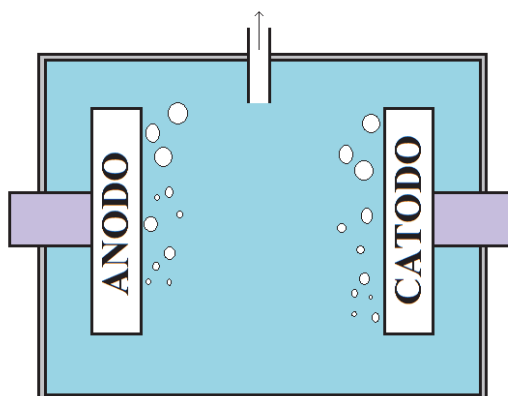
El  $\text{Cl}_2(\text{g})$  se sintetiza en gran escala industrialmente mediante electrólisis de  $\text{NaCl}$ , empleando alguno de los siguientes métodos:

- Método I: Electrólisis directa de  $\text{NaCl}$  fundido a alta temperatura.
- Método II: Electrólisis de soluciones acuosas de  $\text{NaCl}$  a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta las altas temperaturas necesarias para producir  $\text{Cl}_2(\text{g})$  a partir de sales fundidas, industrialmente se opta por generarlo a temperatura ambiente electrolizando soluciones acuosas.

Igualmente, éste método tiene aparejados algunos problemas con los que nos iremos encontrando a lo largo de este ejercicio, y analizaremos cómo resolverlos.

Supongamos en primer lugar que realizamos la electrólisis de una solución acuosa de  $\text{NaCl}$  en modo “*Batch*”, esto es, mediante dos electrodos sumergidos en una solución de  $\text{NaCl}$ , como muestra la siguiente figura:



- (a) Teniendo en cuenta los potenciales de reducción presentados a continuación, escribe las hemirreacciones principales y la reacción global que esperas que se produzcan en el cátodo y el ánodo al electrolizar una solución acuosa de  $\text{NaCl}(\text{ac})$ .





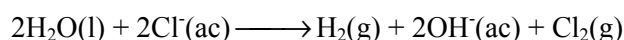
**Hemirreacción Catódica:**

**Hemirreacción Anódica:**

**Reacción Global:**

**Datos:**  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$ ;  $E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2,71\text{V}$  ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,35\text{V}$

En la práctica, el proceso industrial para la producción de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  por esta vía, está adaptado para emplear un ánodo hecho de  $\text{RuO}_2$ , cuyo objetivo es generar un impedimento cinético alto para la formación de  $\text{O}_2$ , con lo que sólo se genera  $\text{Cl}_2$  y la reacción global principal es la siguiente:

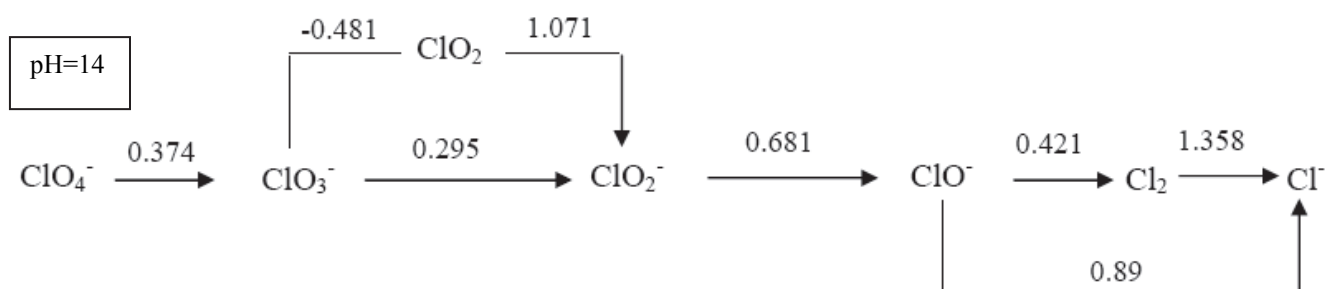
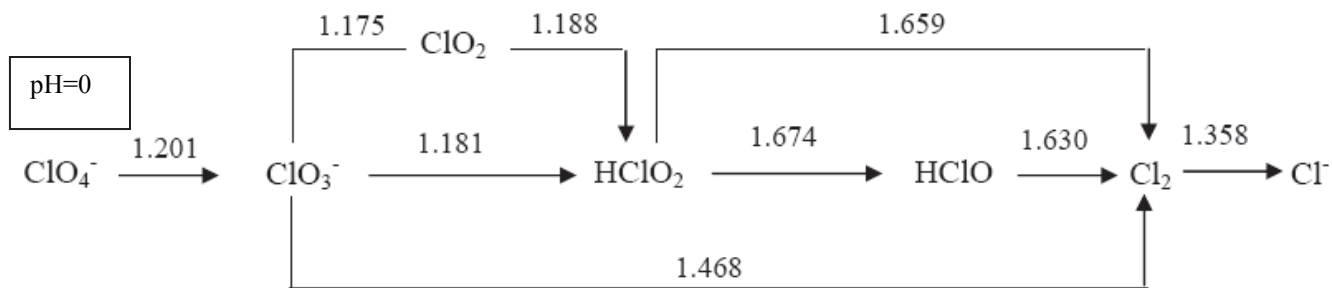


- (b) Estima el pH que tendría un reactor de 100L con solución de NaCl 10% p/V, al cabo de una hora de electrólisis empleando una corriente de 0,5A.

pH = \_\_\_\_\_



Se presentan a continuación los diagramas de Látimer para el Cl a pH=0 y pH=14.



(c) Determina el  $\Delta G^\circ$  para la reacción de dismutación del  $\text{Cl}_2$  en las especies de estados de oxidación -1 y +1 a pH=0 y pH=14.

Cálculos pH=0

$$\Delta G^\circ(\text{pH}=0) = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$



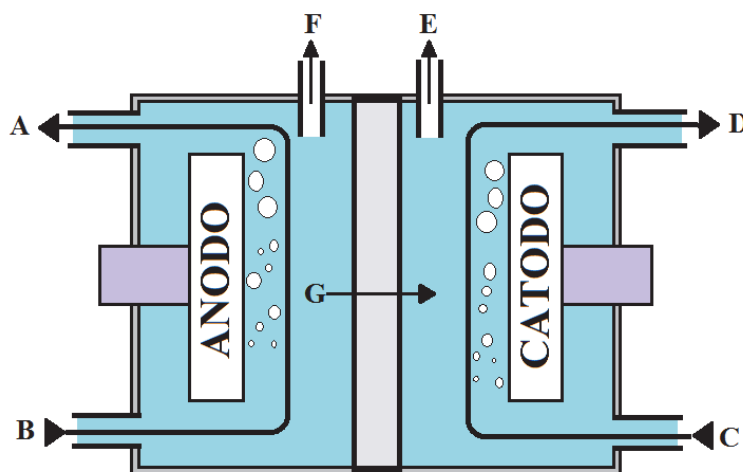
**Cálculos pH=14**

$$\Delta G^\circ(\text{pH}=14) = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(d) En base a lo analizado previamente, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta sobre la factibilidad de producir  $\text{Cl}_2(\text{g})$  por el método “Batch”.

- i. La electrólisis no puede realizarse en modo “Batch” debido a que el  $\text{Cl}_2$  generado dismuta en medio ácido.
- ii. La electrólisis no puede realizarse en modo “Batch” debido a que el  $\text{Cl}_2$  generado dismuta en medio básico.
- iii. La electrólisis puede realizarse en modo “Batch” debido a que el  $\text{Cl}_2$  generado dismuta en medio básico.
- iv. La electrólisis puede realizarse en modo “Batch” debido a que el  $\text{Cl}_2$  generado dismuta en medio ácido.

La forma más usada para producir  $\text{Cl}_2$  industrialmente, es una modificación del método “Batch” llamada “Método de Cloro-Sosa” en la cual se separan físicamente los compartimientos anódicos y catódicos empleando una membrana semipermeable de un material llamado “Nafion” que sólo permite migración de especies catiónicas a través de la misma. Se presenta a continuación un esquema del sistema:



(e) Indica la identidad de los flujos **A**, **B**, **C** y **D**, de los gases **E** y **F**, y del ión **G**. Realiza tus elecciones en base a las siguientes posibilidades (¡Hay más posibilidades de las necesarias!):  $\text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{Na}(\text{s})$ ,  $\text{NaCl}(\text{diluido})$ ,  $\text{NaCl}(\text{concentrado})$ ,  $\text{NaOH}(\text{diluido})$ ,  $\text{NaOH}(\text{concentrado})$ ,  $\text{H}^+(\text{ac})$ ,  $\text{Na}^+(\text{ac})$ ,  $\text{OH}^-(\text{ac})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{ac})$ .

A: \_\_\_\_\_

B: \_\_\_\_\_

C: \_\_\_\_\_

D: \_\_\_\_\_

E: \_\_\_\_\_

F: \_\_\_\_\_

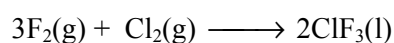
G: \_\_\_\_\_



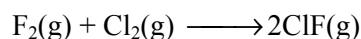
### Ejercicio 3 (20 Puntos)

Los halógenos forman entre ellos mismos muchos compuestos como combinaciones binarias que pueden ser neutras o iónicas, por ejemplo, BrCl, IF<sub>5</sub>, Br<sub>3</sub><sup>+</sup>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Las combinaciones ternarias se efectúan sólo en iones polihaluro, por ejemplo, IBrCl<sup>-</sup>.

Los compuestos interhalogenados neutros son del tipo XX'<sub>n</sub>, donde *n* es un número impar y X' es siempre el halógeno más ligero cuando *n* > 1. El *trifluoruro de cloro*, por ejemplo es un líquido a temperatura baja (p.e. 11,8°C), que se obtiene por combinación directa de flúor y cloro a 200-300°C, según:



Con un exceso de cloro, se produce *monofluoruro de cloro*, que es un gas (p.e. -100°C).



- (a) Determina la estructura de Lewis de las especies ClF<sub>3</sub> y ClF. Predice la geometría molecular de dichas especies empleando el modelo de TREPEV.

#### Lewis de ClF<sub>3</sub>

#### Geometría de ClF<sub>3</sub> según TREPEV:

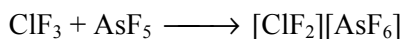
---

#### Lewis de ClF

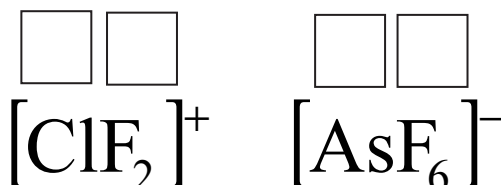
#### Geometría del ClF según TREPEV:



Los fluoruros de halógeno reaccionan con iones fluoruro receptores, por ejemplo, a través de la siguiente reacción:



(b) Establece el estado de oxidación de todos los átomos en la especie iónica  $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$ .



(c) Describe todos los enlaces covalentes presentes en  $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$  empleando Teoría de Enlace de Valencia. Indica la hibridización de los átomos en cada caso (En caso de que un átomo no hibridice, escribir "NO"), el tipo de enlace formado ( $\sigma$  o  $p$ ) y los orbitales involucrados en los mismos.

Hibridización del F en el fragmento "ClF<sub>2</sub>": \_\_\_\_\_

Hibridización del Cl en el fragmento "ClF<sub>2</sub>": \_\_\_\_\_

Hibridización del As en el fragmento "AsF<sub>6</sub>": \_\_\_\_\_

Hibridización del F en el fragmento "AsF<sub>6</sub>": \_\_\_\_\_

Tipo de enlace F-Cl en el fragmento "ClF<sub>2</sub>": \_\_\_\_\_

Orbitales del F involucrados en el enlace F-Cl del fragmento "ClF<sub>2</sub>": \_\_\_\_\_

Orbitales del Cl involucrados en el enlace F-Cl en el fragmento "ClF<sub>2</sub>": \_\_\_\_\_

Tipo de enlace As-F en el fragmento "AsF<sub>6</sub>": \_\_\_\_\_

Orbitales del As involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF<sub>6</sub>": \_\_\_\_\_

Orbitales del F involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF<sub>6</sub>": \_\_\_\_\_

Los pentafluoruros ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>5</sub> e IF<sub>5</sub> forman todos aductos con AsF<sub>5</sub> y SbF<sub>5</sub> que al parecer contienen iones XF<sub>4</sub><sup>+</sup>, por ejemplo,  $[\text{BrF}_4]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ .

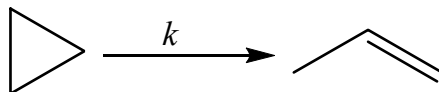


- (d) Propón una estructura de Lewis razonable para la especie  $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ . Ten en cuenta que en dicho anión, los iones  $\text{Sb}^{5+}$  se encuentran en un entorno de geometría octaédrica y que en la especie sólo hay dos tipos diferentes de distancias de enlace Sb-F.



### Ejercicio 4 (25 Puntos)

Se analizó la cinética de la reacción de transformación de ciclopropano en propeno, siguiendo la dependencia temporal de la concentración de ciclopropano a 500°C. Los datos se presentan a continuación:



t / s	0	1000	2000	3000	4000	5000
[ciclopropano] / mM	4,57	2,28	1,14	0,57	0,28	0,14

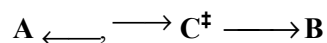
- (a) Asumiendo que  $v = k[\text{ciclopropano}]^n$ , determina  $n$  y  $k$  para la reacción a 500°C. ¡No olvides colocar las unidades de  $k$ !

#### Cálculos y razonamientos:

$n$ : \_\_\_\_\_

$k$ : \_\_\_\_\_

Una teoría muy empleada para analizar experimentos cinéticos es la llamada “Teoría del Complejo Activado” (TCA). Según esta, las reacciones  $\mathbf{A} \longrightarrow \mathbf{B}$  pueden describirse con un mecanismo del tipo



Aquí,  $\mathbf{C}^\ddagger$  es el llamado “Complejo Activado”, y tiene el mismo sentido cualitativo de la especie que se halla en el máximo energético en la superficie de energía potencial en los diagramas de Arrhenius.





En el marco de la TCA se definen los llamados “Parámetros de Activación”  $\Delta X^\ddagger = X(\mathbf{C}^\ddagger) - X(\mathbf{A})$ , los cuales pueden calcularse analizando la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con la Temperatura, según la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \frac{1}{T}$$

Donde  $k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  es la constante de Boltzmann y  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  es la constante de Planck.

(b) ¿Cómo esperas que sea cualitativamente el signo de  $\Delta H^\ddagger$  para la reacción de transformación de ciclopropano en propeno?

i.  $\Delta H^\ddagger < 0$

ii.  $\Delta H^\ddagger > 0$

iii.  $\Delta H^\ddagger = 0$

(c) ¿Cómo imaginas al Complejo Activado  $\mathbf{C}^\ddagger$  producido en la transformación de ciclopropano en propeno? Utiliza líneas punteadas para describir enlaces químicos incipientes o debilitados.



Se midió la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, hallando los siguientes resultados:

$T / \text{K}$	750	800
$k / \text{s}^{-1}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$

(d) Determina  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$

$$\Delta H^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



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

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \approx 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$q = it$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
<p>Para una reacción <math>aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)</math>, <math>K_p = \frac{p_C^c P_D^d)_{eq}}{p_A^a)_{eq} P_B^b)_{eq}}</math></p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción <math>aA \rightarrow bB</math>, <math>v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n</math></p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero

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

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

orden uno

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

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

orden 2

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$