



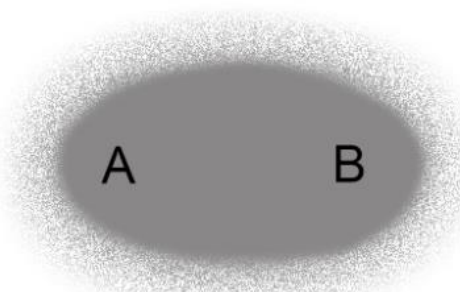
Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus razonamientos en los recuadros.

Ejercicio 1: La regla de Fajans y el enlace químico (25 Puntos, 95 Marcas)

Históricamente, los químicos hemos descripto el enlace químico categorizándolo como “iónico” o “covalente” (en el enlace metálico no incursionaremos hoy), donde la presencia de uno u otro tipo de enlace se basa esencialmente en el análisis de la distribución electrónica y en preguntarse: “¿la densidad electrónica se comparte entre los átomos?”.



Sistema iónico



Sistema covalente

Si bien el tipo de enlace puede determinarse mediante medidas experimentales y estudiarse en profundidad a través de cálculos sofisticados de estructura electrónica, los químicos nos encontramos constantemente buscando herramientas sencillas que permitan discernir entre un tipo de enlace y otro.

En el año 1923, el químico alemán Kazimierz Fajans formuló una regla (“regla de Fajans”) en la cual propuso el ejercicio mental de pensar que un enlace covalente puede pensarse como formado a partir de un sistema iónico en el cual el exceso de densidad electrónica del anión se ve atraído hacia el catión hasta que la misma se deslocaliza, y aparece la covalencia, como ilustra la siguiente figura.



¿De qué depende que el sistema iónico evolucione al covalente? Esencialmente de la identidad del catión A^+ y el anión B^- :

- **Cationes Polarizantes**, que poseen *carga alta* y *radio pequeño*, generan campos eléctricos intensos y atraen con mucha fuerza la densidad electrónica del anión, facilitando que la misma se les aproxime, induciendo covalencia. La magnitud que definirá el poder polarizante de un catión será su relación carga-radio, q/r .



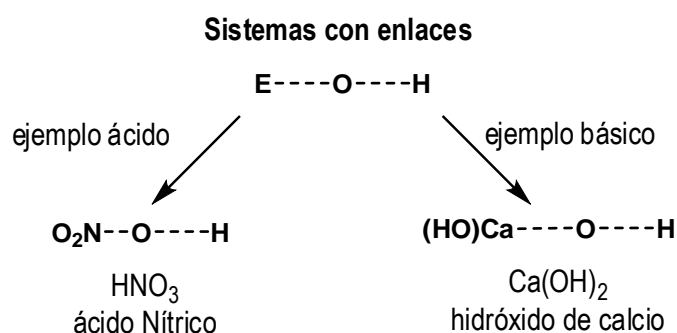
- **Aniones polarizables**, que poseen elevada densidad electrónica y nubes electrónicas difusas con electrones externos que perciben una baja carga nuclear efectiva, son más susceptibles de deformarse para delocalizar la carga hacia el catión.

(a) El TiCl_4 es un líquido a temperatura ambiente. ¿Cómo esperas que sea el enlace Ti-Cl en este sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

- Covalente, dado que el catión Ti^{4+} es muy polarizante debido a su elevada carga y pequeño radio.
- Iónico, debido a que hay una gran diferencia de electronegatividad entre el Ti y el Cl.
- Covalente, debido a que el Cl^- es muy polarizante.
- Iónico, debido a que los metales de transición no pueden formar enlaces covalentes.

X

La regla de Fajans puede emplearse para entender aspectos muy importantes de la química básica, como puede ser el hecho de que sistemas que presentan enlaces "E-O-H" (E = cualquier elemento) puedan comportarse como ácidos o como bases.



(b) Para que un sistema de estas características se comporte como un ácido, ¿qué crees que debe cumplirse? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **10 MARCAS. 5 Marcas cada correcta, -5 cada incorrecta. El piso de puntaje es cero.**

- Se requiere que, bajo la regla de Fajans, el hipotético catión E^{n+} sea muy polarizante.
- Se requiere que, bajo la regla de Fajans, el hipotético catión E^{n+} sea poco polarizante.
- Se requiere que el enlace E-O sea más fuerte que el enlace O-H.
- Se requiere que el enlace E-O sea más débil que en enlace O-H.
- Se requiere que el elemento E sea un no metal.
- Se requiere que el elemento E sea un metal.

X
X



A continuación se presenta una tabla que contiene los óxidos de una gran cantidad de elementos de la tabla periódica, y se indica cómo varía el comportamiento ácido base de los mismos al moverse a lo largo de los grupos y los períodos de la tabla.

aumento del carácter ácido \longrightarrow

aumento del carácter básico \downarrow

IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O ₇
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₇
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅	PoO ₃	At ₂ O ₇

(c) ¿Por qué, al moverse a la derecha dentro de un período, los óxidos se vuelven cada vez más ácidos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta: **10 Marcas**

- i. Porque el poder polarizante de los cationes Eⁿ⁺ aumenta al moverse a la derecha en la tabla periódica debido a que aumenta la carga y disminuye el radio iónico de los mismos, lo cual genera enlaces E-O progresivamente más fuertes y aumente la fuerza de los oxoácidos formados a partir de los mismos.
- ii. Porque el poder polarizante de los cationes Eⁿ⁺ aumenta al moverse a la derecha en la tabla periódica debido a que disminuye la carga y el radio iónico de los mismos, lo cual genera enlaces E-O progresivamente más fuertes y aumente la fuerza de los oxoácidos formados a partir de los mismos.
- iii. Porque el poder polarizante de los cationes Eⁿ⁺ aumenta al moverse a la derecha en la tabla periódica debido a que hay un fuerte aumento de carga a pesar de que aumente el radio iónico de los mismos, lo cual genera enlaces E-O progresivamente más fuertes y aumente la fuerza de los oxoácidos formados a partir de los mismos.
- iv. Porque el poder polarizante de los cationes Eⁿ⁺ aumenta al moverse a la derecha en la tabla periódica debido a que disminuye tanto la carga como el radio iónico de los mismos, lo cual genera enlaces E-O progresivamente más fuertes y aumente la fuerza de los oxoácidos formados a partir de los mismos.
- v. Ninguna de las anteriores es correcta, para que el sistema sea más ácido se necesita enlaces E-O más débiles.



(d) ¿Por qué, al bajar en un grupo, aumenta el carácter básico de los óxidos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- i. Porque disminuye el radio iónico de los cationes E^{n+} .
- ii. Porque aumenta el radio iónico de los cationes E^{n+} .
- iii. Porque aumenta la carga de los cationes E^{n+} .
- iv. Porque disminuye la carga de los cationes E^{n+} .

X

La forma de analizar el enlace químico empleando la regla de Fajans representa una visión extrema en la cual un enlace se comporta como iónico puro o como covalente puro, dependiendo de las características del anión y el catión que forman el mismo. Una descripción más correcta del enlace, implica entender que en los sistemas suele haber un cierto carácter de interacción electrostática (contribución iónica) y **simultáneamente** un cierto grado de deslocalización electrónica (contribución covalente).

En muchos sólidos cristalinos este efecto es muy notorio, siendo la Energía Reticular (U^{ret}) una excelente magnitud termodinámica que puede usarse para cuantificar esto. Se define la energía reticular como la energía necesaria para formar un sólido a partir de los iones que lo componen en fase gaseosa, como se ejemplifica a continuación para el TiO_2 :



La energía reticular representa una magnitud exotérmica, y su valor absoluto está directamente vinculado con la energía asociada a formar todas las interacciones (electrostáticas y covalentes) presentes dentro del sólido, ya que los reactivos están fase gaseosa, en donde, bajo la aproximación de gases ideales, no hay ningún tipo de interacción.

La **contribución iónica** a la U^{ret} puede estimarse empleando el modelo de Born- Landé, según el cual la interacción entre los iones dentro del sólido es puramente electrostática y considera a los mismos esferas rígidas de carga fija. La ecuación asociada a este modelo es la siguiente:

$$U_{BL}^{ret} = -\frac{N_A A z^+ |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 (r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \approx \Delta H_{BL}^{ret}$$

Aquí, N es el número de Avogadro, A es la llamada Constante de Madelung ($A = 2,408$ para el TiO_2), z^+ y z^- son las cargas del catión y del anión respectivamente (por ejemplo para $PbCl_2$, $z^+ = 2$ y $z^- = -1$), e es la carga del electrón ($e = 1,609 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,8541 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹), n es el llamado exponente de Born ($n = 7$ para los sólidos que estudiaremos en este ejercicio), y r^+ y r^- son los radios iónicos del catión y el anión respectivamente.

IMPORTANTE: Si al realizar los cálculos empleando esta ecuación reemplazas los radios de los iones con unidades en



metros, la energía reticular que obtienes poseerá la unidad $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por otro lado, $|z^-|$ significa “el módulo del valor de la carga del anión”. Esto debe entenderse, por ejemplo para PbCl_2 , $|z^-| = |-1| = 1$

- (e) Calcula la contribución covalente a la energía reticular en el TiO_2 sabiendo que el valor experimental de la misma es $U^{\text{ret}}(\text{TiO}_2) = -12.000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que $r(\text{Ti}^{4+})=0,65 \text{ \AA}$ y $r(\text{O}^{2-})=1,40 \text{ \AA}$. Nota: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

Mediante el modelo de BL calculo la contribución electrostática a la energía reticular:

$$U_{\text{ret,BL}} = -11278,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Como la energía reticular total (experimental) es $-12000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, entonces la contribución covalente vale $U_{\text{ret,cov}} = -12000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-11278,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -717,303 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Lo cual está en el orden de los triples enlaces!!!)

Cálculo de $U_{\text{ret,BL}}$, 10 Marcas. Cálculo de $U_{\text{ret,cov}}$ = 5 marcas. 15 Marcas totales.

Contribución covalente a U^{ret} : -717,303 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

- (f) ¿A qué crees que se debe la elevada contribución covalente en este sistema? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. Si no pudiste resolver el ítem anterior, asume que el 10% del valor de la energía reticular experimental corresponde a la contribución covalente. **5 Marcas**

- i. La elevada contribución covalente se debe al elevado poder polarizante del Ti^{4+} .
- ii. La elevada contribución covalente se debe a la elevada polarizabilidad del O^{2-} .
- iii. La elevada contribución covalente se debe al bajo poder polarizante del Ti^{4+} .
- iv. La elevada contribución covalente se debe a la baja polarizabilidad del O^{2-} .

X

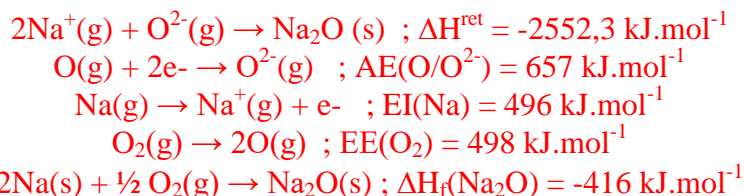
En sistemas con baja contribución covalente, como es el caso del Na_2O , la energía reticular calculada por el modelo de Born-Landé puede usarse como una buena aproximación al valor experimental de U^{ret} (contribución covalente despreciable), y de ese modo mediante $U_{\text{BL}}^{\text{ret}}$ pueden calcularse otras magnitudes termodinámicas a través de la Ley de Hess.

- (g) Estima la entalpía de sublimación del sodio ($\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})$) empleando los siguientes datos: $\Delta H_f(\text{Na}_2\text{O}(\text{s})) = -416 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $EI(\text{Na}) = 496 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; Afinidad Electrónica(O/O^{2-}) = $657 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{enlace}}(\text{O}_2) = 498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $r(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$; $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$, A (Constante de Madelung) = 2,519 para Na_2O . Ayuda: Necesitarás calcular $U_{\text{BL}}^{\text{ret}}$.

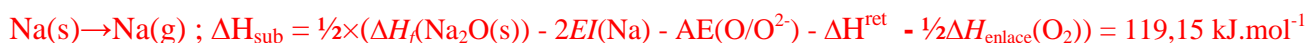


Primero, estimo U^{ret} mediante $\Delta H^{\text{ret}} = U^{\text{ret}}, \text{BL} = -2552,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Escribo todas las reacciones dato con sus energías:



Peleándose un rato con las ecuaciones para combinarlas correctamente (lo cual se emprolija usando un ciclo pero es lo mismo) se obtiene que



En este ejercicio se puede “meter la pata” de múltiples formas, sobre todo con los signos de las magnitudes (se espera que los estudiantes sepan, por ejemplo, que si la energía de enlace es endotérmica se está refiriendo a la formación del enlace, o cómo se definen las energías de ionización o afinidades electrónicas en los correctos estados de agregación).

Vamos a granular el puntaje de la siguiente manera:

- Cálculo de U^{ret} por BL = 10 Marcas
- Despejo de ΔH_{sub} sumando y restando ecuaciones = 10 marcas. -2 marcas por cada magnitud mal puesta.
- Poner cada expresión correctamente escrita = 10 marcas. 2 marcas cada expresión.

Total: 30 Marcas.

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na}): \underline{\hspace{2cm} 119,15 \hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (h) Si esta magnitud ($\Delta H_{\text{sub}}(\text{Na})$) se estima mediante un procedimiento análogo pero a partir de datos para Na_2S (sulfuro de sodio) se obtiene $\Delta H_{\text{sub}} = 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ¿Consideras que este valor representa una mejor o una peor estimación que la realizada a partir del Na_2O ? En este caso, la entalpía reticular también se estima en base al





28^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

modelo de Born-Landé, y los datos bibliográficos de las otras magnitudes son igual de confiables que en el ítem anterior. Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas. 5 Marcas si elige la opción 1**

- i. El estimado será peor y la energía de sublimación calculada será mayor a la experimental.
- ii. El estimado será mejor y la energía de sublimación calculada será mayor a la experimental.
- iii. El estimado será peor y la energía de sublimación calculada será menor a la experimental.
- iv. El estimado será mejor y la energía de sublimación calculada será menor a la experimental.
- v. El estimado será igual de confiable.



Ejercicio 2: Superácidos (25 Puntos, 210 Marcas)

Una forma de estimar la acidez de oxoácidos es a través de la llamada “Regla de Pauling”, según la cual para un oxoácido de fórmula $E(O)_n(OH)_m$, el $pK_a = 8 - 5n$. Aquí, n representa la cantidad de “grupos oxo, O” unidos al átomo central y m la cantidad de “grupos hidroxilo, OH” unidos al mismo.

A modo de ejemplificar, para el ácido nítrico:



$$pK_a(\text{HNO}_3) = 8 - 5 \times 2 = -2$$

Lo cual tiene sentido teniendo en cuenta que el ácido nítrico es un ácido fuerte, por lo que su $pK_a < 0$.

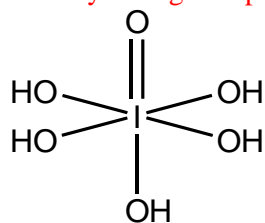
- (a) Determina la estructura electrónica de los oxoácidos principales del cloro (estados de oxidación +1, +3, +5, +7) empleando estructuras de Lewis y estima el pK_a de los mismos empleando la regla de Pauling.

<p>Estado de Oxidación +1</p> <p>Lewis:</p> <p>$pK_a = \underline{\quad 8 \quad}$</p>	<p>Estado de Oxidación +3</p> <p>Lewis:</p> <p>$pK_a = \underline{\quad 3 \quad}$</p>
<p>Estado de Oxidación +5</p> <p>Lewis:</p> <p>$pK_a = \underline{\quad -2 \quad}$</p> <p>60 Marcas. 10 M cada Lewis y 5 marcas cada pKa</p>	<p>Estado de Oxidación +7</p> <p>Lewis:</p> <p>$pK_a = \underline{\quad -7 \quad}$</p>



- (b) Estima el pH de una solución 1,0M del oxoácido “paraperiódico”, H₅IO₆. **Nota:** Asume que este oxoácido responde a la fórmula general E(O)_n(OH)_m

El H₅IO₆ tiene 5 protones y 6 oxígenos por lo que su estructura es la siguiente:



$$pK_a = 8 - 5 \times 1 = 3$$

Así que el problema se reduce a calcular el pH de una solución 1M de un ácido débil con $K_a = 10^{-3}$. En este nivel se resuelve “con las x” (si alguien lo hace con BM y BQ recibe todo el puntaje también)

	HA	→	A ⁻	+	H ⁺
EI	1M		0		0
EE	1-X		X		X

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{X^2}{1-X} \Rightarrow X^2 + K_a X - K_a = 0 \Rightarrow X = 0,031M = [H^+] \Rightarrow pH = 1,51$$

20 Marcas totales. 10 Marcas estimar el pKa. 10 Marcas calcular el pH

pH = _____1,51_____

- (c) ¿Cuál crees que es el motivo molecular que da origen a la regla de Pauling?. Esto es, por qué crees que la acidez de los oxoácidos aumente a medida que los mismos poseen una mayor cantidad de grupos “oxo”? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **10 Marcas c/u, 20 M Totales**

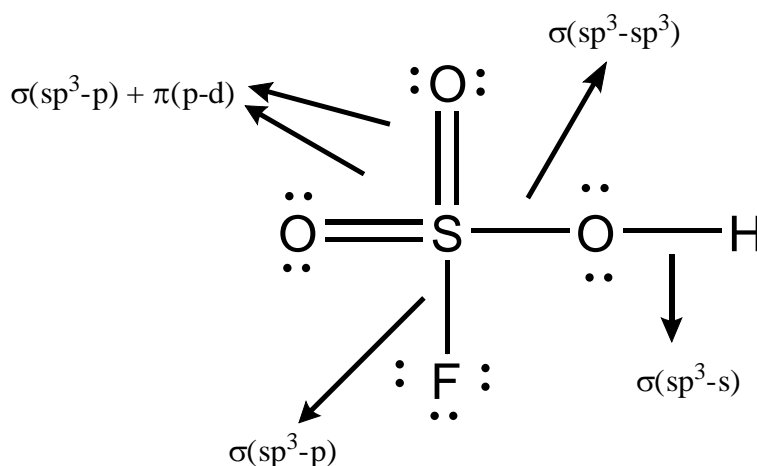
- i. La acidez de los oxoácidos aumenta al aumentar la cantidad de grupos oxo debido a que dichos grupos sustraen densidad electrónica del átomo central, lo cual genera que se polarice en mayor medida el enlace O-H y el protón se libere con mayor facilidad.
- ii. La acidez de los oxoácidos aumenta al aumentar la cantidad de grupos oxo debido a que al haber más cantidad de estos hay más protones para liberar.
- iii. La acidez de los oxoácidos aumenta al aumentar la cantidad de grupos oxo debido a que, una vez dissociado el protón, dichos grupos generan que la base conjugada acceda a una mayor cantidad de estructuras resonantes que sirven para deslocalizar la carga, estabilizando al sistema.
- iv. La acidez de los oxoácidos aumenta al aumentar la cantidad de grupos oxo debido a que dichos grupos pueden formar puentes de hidrógeno con el agua, facilitando la sustracción de protones de las mismas.
- v. Ninguna de las anteriores es correcta.



Es común que para soluciones acuosas se hable de un “límite superior a la fuerza ácida”, correspondiente a la acidez del H_3O^+ . Sin embargo, este límite no es absoluto, y es posible obtener medios ácidos que son tan fuertes que generalmente son llamados “superácidos”. Una forma de formar un superácido es cambiar los átomos periféricos de un oxoácido fuerte como el H_2SO_4 para aumentar la acidez del mismo.

A modo de ejemplo, si se reemplaza uno de los grupos $-\text{OH}$ en el H_2SO_4 por un átomo de flúor, la molécula resultante HSO_3F es un ácido aún más fuerte.

- (d) Describe la estructura electrónica del HSO_3F empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. Para la descripción empleando TEV, utiliza la estructura de Lewis que construyas y marca en la misma el tipo de enlace en cada caso (σ/π), los orbitales involucrados en los mismos, y la hibridación de los átomos en caso de que corresponda.



El S y el O(H) hibridizan sp^3

30 Marcas totales. 15 marcas la Lewis y 15 marcas TeV. -2 marcas un tipo de enlace mal descrito y -2,5 marcas mal las hibridaciones.

El comportamiento de los superácidos representa un área de estudio muy importante para sistemas no acuosos.

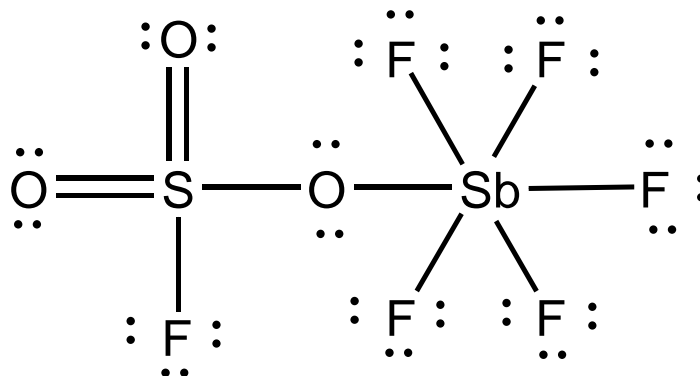
Un medio de estas características que se utiliza comúnmente se obtiene mezclando SbF_5 con HSO_3F . Cuando el ácido de Lewis SbF_5 se agrega sobre una solución de HSO_3F , el mismo acepta un par de electrones (probablemente de uno de los átomos de oxígeno), lo cual aumenta el efecto inductivo (polariza el enlace) del enlace OH aún más de lo que se encuentra polarizado en el HOSO_2F sólo. El resultado es que la mezcla $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$ genera un medio más ácido que el HSO_3F sólo, y la interacción entre estos dos componentes puede representarse mediante la siguiente ecuación:





A esta mezcla se la conoce como el “ácido mágico”, ya que el medio ácido tan fuerte fuera de fase acuosa permite hacer reacciones auténticamente increíbles.

(e) Determina la estructura electrónica del anión $F_5SbOSO_2F^-$ empleando estructuras de Lewis.

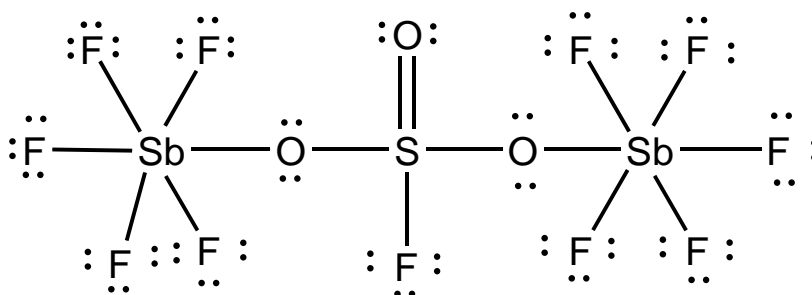


20 Marcas totales. 10 marcas por conectividad correcta.

En el medio generado por esta mezcla mágica, pueden suceder otras reacciones con diferente estequiometría, como puede ser:



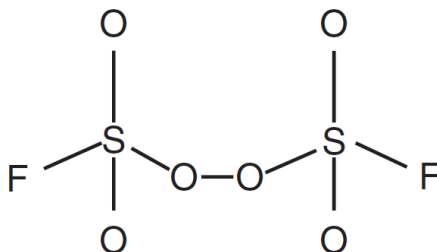
(f) Describe la estructura electrónica de la especie $(SbF_5)_2O_2SOF^-$ empleando estructuras de Lewis.



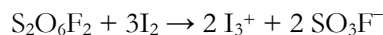
20 Marcas totales. 10 marcas por conectividad correcta.



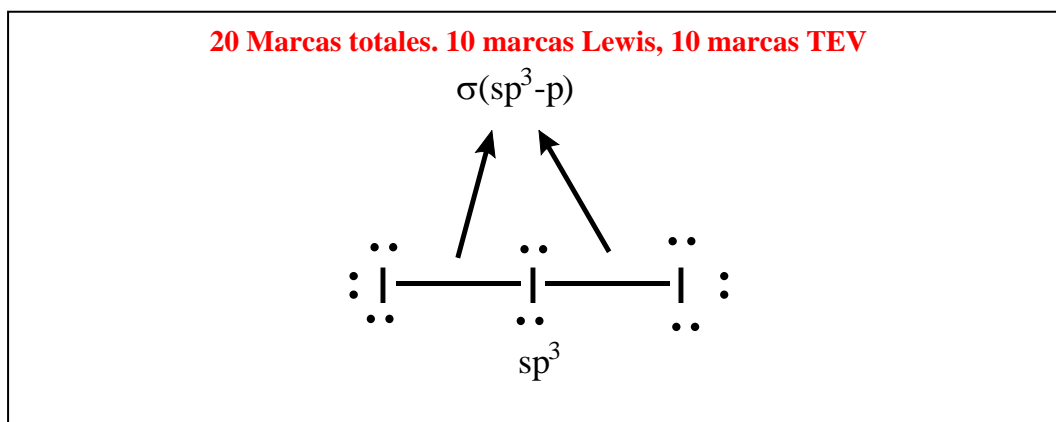
Los superácidos se emplean como medios para realizar reacciones que involucran oxidantes extremadamente fuertes cuyo uso está prohibido en solución acuosa (oxidan al solvente y liberan O₂), como el S₂O₆F₂, peroxidisulfuril-difluoruro, especie con la siguiente conectividad:



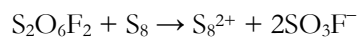
Empleando este oxidante en un medio mágico, pueden realizarse reacciones extrañas como la oxidación de Iodo a cationes poliatómicos:



- (g) Describe la estructura electrónica del catión I₃⁺ empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. Para la descripción empleando TEV, utiliza la estructura de Lewis que construyas y marca en la misma el tipo de enlace en cada caso (σ/π), los orbitales involucrados en los mismos, y la hibridización de los átomos en caso de que corresponda.



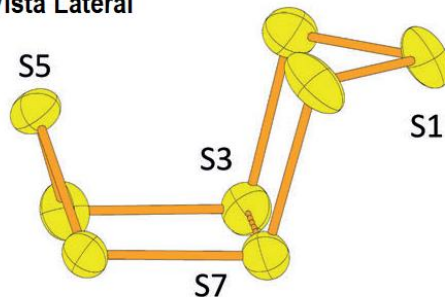
Otro ejemplo de formación de cationes poliatómicos involucra la oxidación de azufre a S₈²⁺, según:



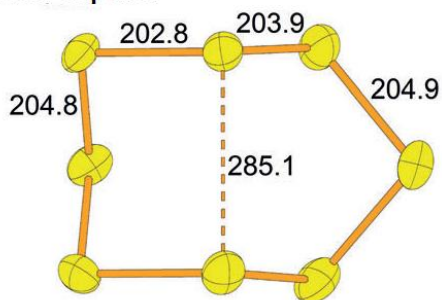
La molécula de S₈²⁺ ha sido aislada y se ha caracterizado mediante técnicas experimentales que permiten determinar distancias y ángulos de enlace. Los resultados se resumen en la siguiente figura (los valores de distancia están en pm = 10⁻¹² m)



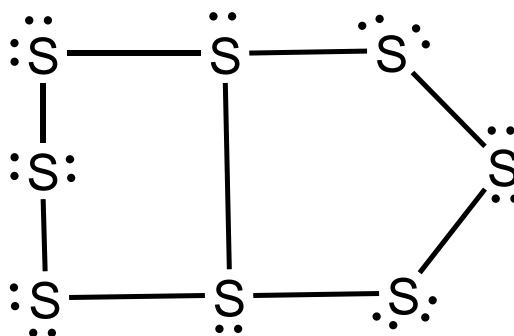
Vista Lateral



Vista Superior



- (h) Describe la estructura electrónica del catión S_8^{2+} empleando estructuras de Lewis que sean consistente con los resultados experimentales. Sobre la estructura construida, describe los enlaces a través de la Teoría de Enlace de Valencia (describe si los enlaces son σ/π , los orbitales involucrados en los mismos, y la hibridización de los átomos cuando corresponda).



Todos los azufres son sp^3 , todos los enlaces son $\sigma(sp^3-sp^3)$

20 Marcos Totales. 10 marcas Lewis y 10 marcas TEV

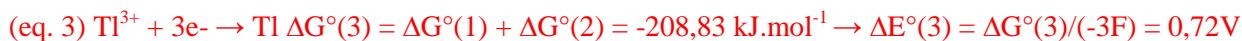
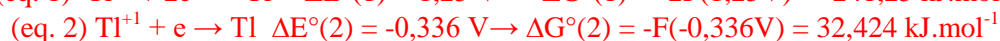


Ejercicio 3: Las mil y una formas de unir Talio y Iodo (25 Puntos, 90 Marcas)

Los estados de oxidación principales del Talio son Tl^0 , Tl^+ y Tl^{3+} . A continuación se presenta un diagrama de Latimer para el mismo.



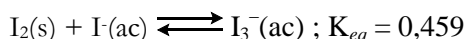
(a) Calcula $E^\circ(Tl^{3+}/Tl^0)$.



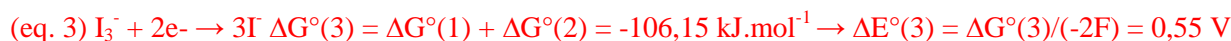
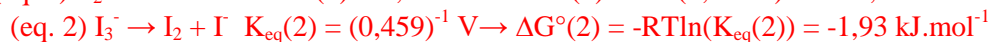
10 marcas totales. 8 marcas el procedimiento y 2 marcas por hacer bien la cuenta.

$$E^\circ(Tl^{3+}/Tl^0) = \underline{\quad 0,72 \quad} \text{ V}$$

El Iodo puede combinarse con iones I^- en solución acuosa para formar la especie triioduro, I_3^- , según



(b) Sabiendo que $E^\circ(I_2/I^-) = +0,540\text{V}$, calcula $E^\circ(I_3^-/I^-)$.



10 marcas totales. 8 marcas el procedimiento y 2 marcas hacer bien la cuenta.

Notar que el potencial cambia poco porque la constante es cercana a 1. Igualmente no debería ser un problema porque en el procedimiento se ve si lo que hacen es correcto, pero redondeo o usar F como 96500 o 96480 pueden hacer algunos movimientos del valor. Marcas totales al que lo plantee bien.

$$E^\circ(I_3^-/I^-) = \underline{\quad 0,55 \quad} \text{ V}$$



- (c) Escribe la fórmula molecular de todos los posibles compuestos neutros de Talio y Iodo, que contengan sólo un átomo de Talio y cualquier cantidad de aniones I^- / I_3^- , como por ejemplo TlI_3 .

TlI , TlI_3 , TlI_5 , TlI_7 , TlI_9

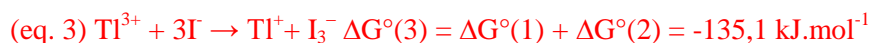
20 marcas totales. 5 marcas cada correcta, TlI_3 no cuenta por que fue dada como ejemplo en el enunciado.

- (d) El compuesto TlI_3 puede presentarse de dos formas: $[\text{Tl}^{3+}][\text{I}^-]_3$ ó $[\text{Tl}^+][\text{I}_3^-]$. ¿Cuál de estas compuestos es más estable termodinámicamente en condiciones estándar?. Si no pudiste calcular el ítem (b), asume que $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = +0,55 \text{ V}$. **Nota: DEBES mostrar los cálculos que te permiten arribar al resultado.**

La forma de pensar este ítem es analizar la reacción de conversión de un isómero en otro y ver la espontaneidad del proceso. La reacción en cuestión sería:



Este proceso involucra la conversión de Tl^{3+} en Tl^+ y de 3I^- en I_3^- . Todos estos procesos tienen energía asociada conocida, por lo que es muy fácil calcular ΔG°



La conversión $[\text{Tl}^{3+}][\text{I}^-]_3 \rightarrow [\text{Tl}^+][\text{I}_3^-]$ es espontánea por lo que el isómero más estable es $[\text{Tl}^+][\text{I}_3^-]$

Este ejercicio es súper sencillo desde el punto de vista de cuentas pero es challenging en el sentido de que implica darse cuenta del modo para resolverlo.

30 marcas totales. 20 marcas encontrar la forma de resolverlo y 10 marcas hacer las cuentas bien.

Especie de TlI_3 más estable = $[\text{Tl}^+][\text{I}_3^-]$



Si una solución de $[Tl^{3+}][I^{-}]_3$ es tratada con un medio fuertemente básico, se produce la precipitación de un sólido negro. Luego de filtrar y secar dicho sólido, se encontró que el material restante está formado sólo por los elementos Tl y O y posee un 89,5% de talio (en masa).

(e) Determina la fórmula mínima de la especie formada y la ecuación química mediante la cual se produce el compuesto.

El compuesto evidentemente es un óxido de talio. Debe ser Tl_2O ó Tl_2O_3 .

El porcentaje de Tl para un óxido de fórmula Tl_nO_m es $\%Tl = \frac{n \cdot Ar(Tl)}{n \cdot Ar(Tl) + m \cdot Ar(O)} \cdot 100\%$

$$Tl_2O \rightarrow \%Tl = \frac{2 \cdot Ar(Tl)}{2 \cdot Ar(Tl) + Ar(O)} \cdot 100\% = 96,23\%$$

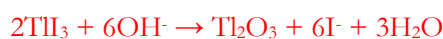
$$Tl_2O_3 \rightarrow \%Tl = \frac{2 \cdot Ar(Tl)}{2 \cdot Ar(Tl) + 3 \cdot Ar(O)} \cdot 100\% = 89,5\%$$

Si el estudiante no se da cuenta de que es uno de los dos óxidos “fáciles” de Talio, puede escribir la fórmula general del %Tl con n y m y probar diferentes valores de n y m hasta llegar a un resultado. Obtendrá el resultado correcto, pero perderá mucho tiempo probablemente.

10 Marcas

Fórmula mínima del sólido: Tl_2O_3

Ecuación química balanceada de formación del sólido:



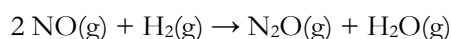
10 Marcas

20 Marcas totales



Ejercicio 4: Ya casi termina :D (25 Puntos, 115 Marcas)

Los óxidos de nitrógeno tienen relevancia ambiental, y por eso es importante el estudio de sus reacciones. Para estudiar la cinética de la siguiente reacción:



A 80°C, se midió la velocidad inicial de formación de N₂O (en un recipiente de volumen constante igual a 10L, previamente evacuado), usando varias concentraciones iniciales de NO y H₂:

Exp.	Conc. inicial (M)		Velocidad inicial de formación de N ₂ O (M/s)
	NO	H ₂	
1	1,80×10 ⁻³	9,00×10 ⁻⁴	1,27×10 ⁻⁶
2	9,00×10 ⁻⁴	9,00×10 ⁻⁴	3,19×10 ⁻⁷
3	9,00×10 ⁻⁴	2,70×10 ⁻³	9,72×10 ⁻⁷

(a) Obtén los órdenes de reacción para NO y H₂.

Se puede hacer por cuentas pero no es necesario. A partir del experimento 1 y 2 se ve que la reacción es de orden 2 en NO y a partir del experimento 2 y 3 se ve que la reacción es de orden 1 en H₂.

20 marcas totales. 10 marcas por cada orden.

Orden en NO = 2 Orden en H₂ = 1



(b) Calcula la constante de velocidad a 80°C. No olvides indicar las unidades de la misma.

Uso los datos del experimento 1, el estudiante puede hacerlo con el experimento que quiera, o con todos y promediar.

$$1,27 \times 10^{-6} \text{ Ms}^{-1} = k \cdot (1,80 \times 10^{-3} \text{ M})^2 \cdot (9,00 \times 10^{-4} \text{ M})$$

$$k = 435,53 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

15 marcas totales. Cero marcas si no pone unidades.

$$k = \underline{\hspace{2cm}} 435,53 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \underline{\hspace{2cm}}$$

(c) Calcula la velocidad inicial de desaparición de NO, cuando se mezclan a 80°C las siguientes cantidades iniciales: $3,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ de NO y $1,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ de H_2 . Si no pudiste calcular el ítem (b), asume que $k = 2 \times 10^2$ en las unidades adecuadas (concentración en M y tiempo en s).

$$v_0 = 2 \times (435,53 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}) \cdot (3,00 \times 10^{-3} \text{ M})^2 \cdot (1,50 \times 10^{-3} \text{ M}) = 5,88 \times 10^{-6} \text{ M.s}^{-1}$$

(el $2 \times$ viene de que la velocidad de desaparición de NO es el doble de la velocidad de la reacción. -2 marcas a quienes no pusieron dicho factor)

10 Marcas totales

$$\text{Velocidad inicial} = \underline{\hspace{2cm}} 1,17 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1} \underline{\hspace{2cm}} \text{ M.s}^{-1}$$



- (d) La velocidad de la reacción se duplica al aumentar 15°C la temperatura. Calcula el valor de la Energía de Activación del proceso.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right) \Rightarrow \frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{\exp\left(\frac{-E_{act}}{RT_1}\right)}{\exp\left(\frac{-E_{act}}{RT_2}\right)} = \exp\left(\frac{-E_{act}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

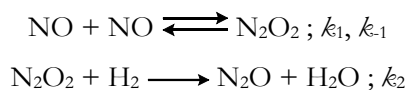
Como la velocidad se duplica al subir 15°, entonces la constante se duplica. Uso $T_1 = 80^\circ\text{C}$ (353,15K) y $T_2 = 95^\circ\text{C}$ (368,15K) para resolver.

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = \frac{1}{2} = \exp\left(\frac{-E_{act}}{8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left(\frac{1}{353,15\text{K}} - \frac{1}{368,15\text{K}}\right)\right)$$
$$E_{act} = \frac{-\ln\left(\frac{1}{2}\right) \cdot 8,314\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}{\left(\frac{1}{353,15\text{K}} - \frac{1}{368,15\text{K}}\right)} = 49,95\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

20 Marcas Totales. 15 marcas el razonamiento, 5 marcas la cuenta

$$E_a = \underline{\quad 49,95 \quad} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Se propone el siguiente mecanismo para el proceso estudiado:



- (e) Para el mecanismo anterior, indica a qué tipo de especie (reactivo, producto, estado de transición o intermediario) corresponde cada uno de los compuestos.

Identidad de las especies:

NO = **R**

N₂O₂ = **I**

H₂ = **R**

H₂O = **P**

N₂O = **P**

10 Marcas totales. 2 Marcas cada respuesta.



(f) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔU para el proceso involucrado en k_1 ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

i.	$\Delta U < 0$	X
ii.	$\Delta U > 0$	
iii.	$\Delta U \approx 0$	

(g) Resuelve el mecanismo propuesto e intenta arribar al resultado experimental de la Ley de velocidad. Si realizas una suposición, indícala.

Se puede resolver o con estado estacionario o con pre-equilibrio. EE llega a una expresión "más fea" pero que se puede simplificar realizando suposiciones, y pre-equilibrio llega de una a la ley experimental.

Primero que nada, la definición axiomática de velocidad (formación de producto o descomposición de reactivo)

$$v = v_2 = v_1 - v_{-1}$$

Como escribir la velocidad como v_2 es más cómodo (menos cuentas), usaré esta expresión.

$$v = v_2 = k_2 [N_2O_2][H_2]$$

Para encontrar una expresión que quite al intermediario N_2O_2 de la ley, puedo plantear la hipótesis de EE o preequilibrio.

OPCION 1: Planteo Pre-Eq para 1 y -1:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \Rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [NO]^2$$

Finalmente, $v = v_2 = k_2 [N_2O_2][H_2] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [NO]^2 [H_2]$ y se llega a los órdenes experimentales.

OPCION 2: Planteo EE para N_2O_2 :

Bajo la hipótesis de EE, los procesos que forman intermediario (v_1) tienen la misma velocidad que los procesos que lo consumen ($v_{-1} + v_2$). De ese modo

$$v_1 = v_{-1} + v_2$$

Notar que esta igualdad es IDENTICA a la hallada al escribir la velocidad de reacción!!!! O sea, la hipótesis de EE no es una hipótesis en este caso, es cierta y lo acabamos de demostrar..

$$\text{De cualquier modo, resolviendo se llega a } [N_2O_2] = \frac{k_1 [NO]^2}{k_{-1} + k_2 [H_2]} \Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [NO]^2 [H_2]}{k_{-1} + k_2 [H_2]}$$

En este caso, para llegar a la ley experimental se necesita suponer que $k_2 [H_2] \ll k_{-1}$ y se obtiene el mismo resultado que preequilibrio.

Ley de Velocidad obtenida:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [NO]^2 [H_2]$$

Suposiciones realizadas:

Opcion 1: Pre-equilibrio ; Opcion 2: EE + $k_2 [H_2] \ll k_{-1}$ (en este caso si no ponen EE está bien porque no es una suposición)

30 Marcas totales. 10 marcas plantear las ecuaciones, 10 marcas plantear la hipótesis, 10 marcas resolver + suposiciones



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \cong 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i P_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$</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 $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</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

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

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$