

Datos:

1 atm \equiv 1,01325 bar \equiv 101325 Pa \equiv 760 Torr; 1 Pa \equiv 1 N m⁻² \equiv 1 J m⁻³

$R = 0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \equiv 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 0 °C \equiv 273,15 K

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

1 año = 365 d; 1 d = 24 h; 1 h = 60 min; 1 min = 60 s.

1 pm = 10⁻¹² m

Problema 1. (20 Puntos)

En cada uno de los ítems siguientes, marcar con una cruz la respuesta que se considere correcta. No se requiere justificación.

- 1.1. Durante la reacción: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, el cambio de geometría que tiene lugar es:
 ___ triangular a tetraédrica; ___ piramidal a cuadrada plana; X piramidal a tetraédrica.
- 1.2. De los átomos de los elementos químicos siguientes, el de menor primera energía de ionización es: X Ca ___ O ___ N ___ C
- 1.3. Considerar a las especies siguientes como moléculas en estado gaseoso: H₂, Li₂ y Rb₂. ¿Cuál sería la energía de enlace para disociar a las moléculas de Rb₂?:
 ___ 25 kJ/mol X 10,8 kJ/mol ___ 103,24 kJ/mol
- 1.4. De las sustancias siguientes, la de mayor temperatura de fusión es:
 ___ NaF ___ KF ___ CsF X BaO ___ NaCl
- 1.5. De las parejas de especies siguientes, señalar aquella que posea
- 1.5.1. mayor carácter oxidante: ___ MnO₂ X Mn₂O₇
- 1.5.2. mayor carácter reductor: X CrO ___ CrO₃
- 1.6. La especie molecular en la que el átomo central tiene hibridación sp^3d^2 es:
 ___ CH₄ ___ PCl₅ ___ TeCl₄ X SF₆ ___ IF₇
- 1.7. La sustancia molecular de menor temperatura de ebullición es:
 ___ AsH₃(g) X H₂S(g) ___ HBr(g)
- 1.8. Las primeras tres energías de ionización del elemento Z valen: 590; 945 y 4912 kJ/mol. La fórmula del ión más probable y estable de Z es:
 ___ Z¹⁺ X Z²⁺ ___ Z³⁺ ___ Z¹⁻
- 1.9. ¿Cuál de los iones isoelectrónicos siguientes tiene radio mayor?
 X Cl⁻ ___ K⁺ ___ Ca²⁺
- 1.10. El hidrácido más débil en solución acuosa es:
 X HF ___ HCl ___ HBr ___ HI

- 1.11. Sabiendo que las distancias de enlace (expresadas en pm) siguientes: O–O: 148; Mg–O: 215; H–S: 133; S–S: 204, la distancia de enlace aproximada (expresada en pm) Mg–H es:

___182 ___202 X 172.

Cálculos auxiliares para estimar la longitud de enlace Mg–H:

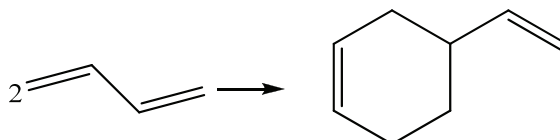
$$\text{Radio Mg} = d(\text{MgO}) - \frac{1}{2} d(\text{O-O}) = 215 - \frac{1}{2} 148 = 141 \text{ pm}$$

$$\text{Radio H} = d(\text{H-S}) - \frac{1}{2} d(\text{S-S}) = 133 - \frac{1}{2} 204 = 31 \text{ pm}$$

$$d(\text{Mg-H}) = 141 + 31 = 172 \text{ pm.}$$

Problema 2. (20 Puntos)

El 1,3-butadieno dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinilciclohexeno:



Se piensa que la reacción ocurre como consecuencia de un choque reactivo entre dos moléculas de 1,3-butadieno.

- 2.1. Sabiendo que las entalpías estándar de combustión a 350 °C del 1,3-butadieno y del 4-vinilciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente, calcular la entalpía estándar de dimerización del 1,3-butadieno a dicha temperatura.

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 2 \Delta_c H (\text{but}) - \Delta_c H (\text{ciclo}) = \\ &= [2 (-2540) - (-4930)] \text{ kJ/mol} = \\ &= \boxed{-150 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

Se estudió la cinética de esta reacción, hallándose que las constantes de velocidad experimentales a 326 °C y a 388 °C valen $0,0156 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $0,120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

- 2.2. Escribir la ley de velocidad experimental para la reacción de dimerización.

Considerando las unidades de las constantes de velocidad ($=\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y que la velocidad de reacción tiene unidades de concentración sobre tiempo, se deduce que la reacción tiene orden total **2**.

Por lo tanto y suponiendo que el producto no interviene en la ley de velocidad,

$$v = k [1,3\text{-butadieno}]^2$$

- 2.3. Calcular el factor preexponencial de Arrhenius (A) y la energía de activación de la reacción (E_a), suponiéndolos constantes en el intervalo de temperaturas considerado. Recordar que la expresión empírica hallada por Arrhenius es la siguiente: $k = A \exp(-E_a/RT)$.

A partir de las suposiciones del enunciado, resulta:

$$\ln \frac{k_{326}}{k_{388}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{661 \text{ K}} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right) \Rightarrow E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_{326}}{k_{388}} \right)}{\left(\frac{1}{661 \text{ K}} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_a = 108 \text{ kJ/mol}}$$

El factor preexponencial resulta entonces:

$$A = k_{326} \exp(108 \text{ kJ mol}^{-1} / (R 599 \text{ K})) = \boxed{4,1 \times 10^7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}}$$

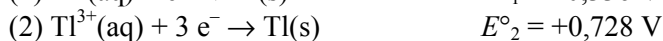
- 2.4. Calcular la energía de activación de la reacción inversa, es decir, la descomposición del 4-vinilciclohexeno en 1,3-butadieno, en el intervalo de temperaturas considerado.

La energía de activación de la reacción inversa será igual a la energía de activación de la reacción directa más la entalpía (aprox.) de la reacción directa cambiada de signo. Así:

$$\begin{aligned} E_a (\text{ciclo} \rightarrow \text{but}) &= -\Delta_r H (\text{but} \rightarrow \text{ciclo}) + E_a (\text{but} \rightarrow \text{ciclo}) = \\ &= 150 \text{ kJ/mol} + 108 \text{ kJ/mol} = \boxed{258 \text{ kJ/mol}}. \end{aligned}$$

Problema 3. (30 Puntos)

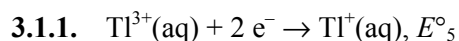
El talio combinado puede exhibir dos estados de oxidación: talio(I) y talio(III). Por otra parte, los iones yoduro pueden combinarse en solución acuosa con yodo para formar iones triyoduro, I_3^- . Los potenciales de reducción estándar para algunas reacciones de relevancia son:



$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K.$$

La constante de equilibrio para la reacción (4): $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$ vale $K_4 = 0,459$ a 25°C , temperatura que se considerará constante de aquí en más.

3.1. Calcular el potencial de reducción estándar para las hemirreacciones siguientes:

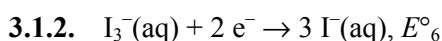


La reacción solicitada se obtiene como suma de las reacciones (2) + (-1))

$$\Rightarrow \Delta G^\circ(5) = \Delta G^\circ(2) - \Delta G^\circ(1) \Rightarrow$$

$$-2 F E^\circ(5) = -3 F E^\circ(2) + F E^\circ(1) \Rightarrow$$

$$E^\circ(5) = \frac{3 E(2) - E(1)}{2} = \boxed{1,26 \text{ V}}$$



La reacción solicitada se obtiene como suma de las reacciones (3) + (-4))

$$\Rightarrow \Delta G^\circ(6) = \Delta G^\circ(3) - \Delta G^\circ(4) \Rightarrow$$

$$-2 F E^\circ(6) = -2 F E^\circ(3) + RT \ln (1/K_4) \Rightarrow$$

$$E^\circ(6) = E^\circ(3) - \frac{RT}{2F} \ln K_4 = \boxed{0,550 \text{ V}}$$

- 3.2. Escribir fórmulas empíricas para todos los compuestos teóricos neutros que contengan un ion talio en cualesquiera de sus dos estados de oxidación y el número adecuado de aniones yoduro y/o triyoduro. *Ejemplo: TII₃.*

Además del ejemplo, que no cuenta en la corrección,

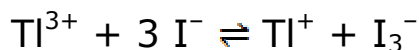
TII, TII₅, TII₇, TII₉

La fórmula empírica dada como ejemplo en el ítem 3.2. en realidad podría pertenecer a dos compuestos isómeros distintos: Tl³⁺(I₃⁻) o Tl⁺(I₃⁻). *Aquí se usaron paréntesis al solo efecto de mostrar claramente los estados de oxidación del talio y las identidades de los aniones yoduro y triyoduro.*

- 3.3. Basándose en los potenciales de reducción estándar, ¿cuál de los dos compuestos, Tl³⁺(I₃⁻) o Tl⁺(I₃⁻), es el más estable en condiciones estándar?

El más estable es el Tl⁺(I₃⁻), ya que $E^\circ(5) > E^\circ(6)$ ó $E^\circ(3)$.

- 3.4. Escribir una ecuación química balanceada que represente al equilibrio de isomerización en fase acuosa.



La formación de iones TlI₄⁻ puede desplazar al equilibrio anterior. Por ejemplo, la constante de equilibrio de formación de iones TlI₄⁻, Tl³⁺ + 4 I⁻ → TlI₄⁻ (reacción 7) vale $K_7 = 5,01 \times 10^{35}$.

- 3.5. Escribir la reacción que ocurre cuando una solución del isómero más estable se trata con exceso de solución acuosa de KI. Calcular la constante de equilibrio para esta reacción.



La reacción se puede obtener como $-(5)+(6)+(7) \Rightarrow$

$$\Delta G^\circ(8) = -\Delta G^\circ(5) + \Delta G^\circ(6) + \Delta G^\circ(7) \Rightarrow$$

$$\Delta G^\circ(8) = 2 F E^\circ(5) - 2 F E^\circ(6) - RT \ln K_7 =$$

$$= 243,1 \text{ kJ/mol} - 106,1 \text{ kJ/mol} - 203,8 \text{ kJ/mol}$$

$$= \underline{\underline{-66,8 \text{ kJ/mol}}}$$

Por lo tanto, $K_8 = \exp(-\Delta G^\circ(8)/RT) = 4,96 \times 10^{11}$.

La solución del isómero más estable se trató con un reactivo fuertemente básico, observándose la precipitación de una sustancia de color negro donde el talio tenía estado de oxidación +3. Luego de secar el precipitado, se determinó que éste contenía 89,5 % en masa de talio.

- 3.6. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Mostrar los cálculos que justifiquen la fórmula propuesta.
(b) Escribir una ecuación química razonable que represente a la reacción por la cual se obtiene dicho compuesto.

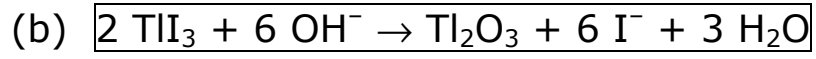
(a) Según los datos provistos, suponiendo que el compuesto tiene fórmula Tl_aX_b (donde b sea probablemente igual a 3), se cumple la relación siguiente:

$$\frac{a \cdot 204,4}{a \cdot 204,4 + b \cdot M(X)} = 0,895$$

Para $b=3$ y $a=1$, $M(X)=8,00$ g/mol (no hay elementos con esa masa molar)

Para $b=3$ y $a=2$, $M(X)=16,0$ g/mol (se trata del oxígeno)

⇒ que la fórmula del compuesto es Tl_2O_3 .



Problema 4. (30 Puntos)

La mayoría de los elementos reaccionan con oxígeno para formar óxidos (O^{2-}) en los cuales el estado de oxidación del oxígeno es -2 . Sin embargo y a pesar de ser los más fuertes agentes reductores, los metales alcalinos se queman en aire para dar también peróxidos (O_2^{2-}) o superóxidos (O_2^-). Las tareas de este problema pretenden mostrar por qué el oxígeno está reducido sólo parcialmente en estas reacciones. Comenzaremos mostrando algunas propiedades fundamentales de los elementos.

Metales alcalinos	Li	Na	K
$\Delta H (s) \rightarrow (g) / \text{kJ mol}^{-1}$	148	99	79
1° Energía de ionización / kJ mol^{-1}	520	496	419
Radio iónico para M^+ / pm	76	102	138

Aniones oxigenados	O^{2-}	O_2^{2-}	O_2^-
$\Delta_f H / \text{kJ mol}^{-1}$	904	553	-43
Radio iónico / pm	140	173	158

La energía liberada cuando se forma un mol de sólido iónico a partir de sus iones aislados en fase gaseosa (Ej. $Na^+(g) + Cl^-(g) \rightarrow NaCl(s)$) se denomina energía *reticular* y puede estimarse por la ecuación de Kapustinskii. En su forma más simple,

$$\Delta U(\text{red}) = -107000 \frac{v |z^+||z^-|}{r_+ + r_-}$$

donde v es el número total de iones en la fórmula empírica, z^+ y z^- son las cargas de los iones individuales, r_+ y r_- son los radios iónicos en pm, y el resultado se obtiene en kJ/mol.

En general, los valores de $\Delta U(\text{red})$ no pueden medirse directamente. Cuanto mayor sea la densidad de carga (carga/tamaño) de los iones, más se atraerán entre sí y mayor será la energía reticular.

4.1. Completar las celdas en blanco de la tabla siguiente para la estimación de las entalpías de formación de los óxidos, peróxidos y superóxidos de los tres elementos alcalinos más livianos. Suponer siempre que 2 (dos) moles de un metal alcalino sólido reaccionan con oxígeno para formar una única sustancia iónica sólida.

Todos los datos están expresados en kJ/mol.

Sustancia	Energía requerida para la formación de:			Energía reticular	$\Delta_f H$ (reacción)
	iones metálicos	iones oxígeno	total		
Li_2O	1336	904	2240	-2972	-732
Li_2O_2	1336	553	1889	-2578	-689
$2 LiO_2$	1336	-86	1250	-1829	-579
Na_2O	1190	904	2094	-2653	-559
Na_2O_2	1190	553	1743	-2335	-592
$2 NaO_2$	1190	-86	1104	-1646	-542
K_2O	996	904	1900	-2309	-409
K_2O_2	996	553	1549	-2064	-515
$2 KO_2$	996	-86	910	-1446	-536

Este procedimiento simplificado no pretende en absoluto proveer estimaciones precisas de la entalpía de formación de las sustancias listadas. Sin embargo, refleja correctamente los factores principales que influyen en el curso de estas reacciones. Si sus cálculos fueron correctos, sus conclusiones estarán en acuerdo con las observaciones experimentales.

- 4.2. Para la reacción de cada metal alcalino tabulado con exceso de oxígeno, ¿cuál será el producto energéticamente más favorecido en cada caso?



- 4.3. ¿Cuáles productos se esperan por reacción de Rb y Cs con exceso de oxígeno?



Los peróxidos y los superóxidos, los cuales son oxidantes poderosos, pueden ser reducidos por uno de los agentes reductores más fuertes, el potasio metálico. Esto es así porque los análisis anteriores refirieron al compuesto más estable cuando el oxígeno está en exceso; en caso contrario, el producto preferido será el óxido.

- 4.4. Escribir las ecuaciones químicas balanceadas que representen las reacciones del superóxido y del peróxido de potasio con exceso de potasio metálico.



Considérese el resto de la tabla periódica. Muchos otros elementos que forman óxidos iónicos tienen cationes múltiplemente cargados de tamaño relativamente pequeño.

- 4.5. Sea un metal que forma un catión M^{2+} con un radio de 100 pm (los cationes de la mayoría de los metales tienen radios más pequeños). Calcular las energías reticulares de su óxido y de su peróxido. ¿Qué producto se formará principalmente por reacción de M con oxígeno?

Usando la ecuación de Kapustinskii,

$$\Delta U(\text{red}, \text{MO}) = -3567 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U(\text{red, MO}_2) = -3136 \text{ kJ/mol}$$

La diferencia es mayor que en el caso del litio, de manera que el producto principal será el óxido:

MO

- 4.6. Sólo uno de los metales no radiactivos del Grupo 2 puede formar un peróxido cuando se lo calienta en aire a presión atmosférica. ¿Cuál es?

Según se observó en el caso de los metales alcalinos, conforme aumenta el tamaño del catión, se estabilizan progresivamente los peróxidos y los superóxidos. En el caso de los metales no radiactivos del grupo 2, el elemento que puede formar un peróxido será el que produzca el catión de tamaño mayor. Se trata del **BARIO**.