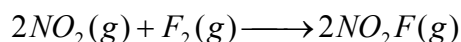




Problema 1 (35 Puntos)

Se realizaron experimentos para determinar la cinética de la siguiente reacción que tiene lugar en fase gaseosa, dentro de un reactor de volumen constante, termostatzado a 27°C.



(a) ¿Es posible conocer las concentraciones de todas las especies gaseosas presentes en el sistema en todo momento luego de iniciada la reacción, midiendo la dependencia temporal de la presión total? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- No, puesto que la presión total del sistema está relacionada con todas las especies y de ese modo no puedo obtener información de cada especie en particular.
- Si, siempre y cuando conozca también las presiones iniciales de los reactivos y productos.
- Si, puesto que conociendo la presión total del sistema, es posible determinar en todo tiempo las presiones parciales de reactivos y productos, puesto que la estequiometría del problema es conocida.
- Si, puesto que la presión total va a estar dada fundamentalmente por el producto, ya que posee un volumen molecular mayor que los reactivos.

Se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción realizando 3 experimentos independientes y empleando el método de las velocidades iniciales:

Experimento	(NO ₂) ₀ / M	(F ₂) ₀ / M	v ₀ / M.s ⁻¹
1	1×10 ⁻³	5×10 ⁻³	1.9×10 ⁻⁴
2	1×10 ⁻³	1×10 ⁻³	3.8×10 ⁻⁵
3	2×10 ⁻³	1×10 ⁻²	7.6×10 ⁻⁴

En base a los resultados presentados en la tabla anterior:

(b) Determine el orden de reacción respecto a cada reactivo y la constante de velocidad del proceso a 27°C.

Se han propuesto los siguientes dos mecanismos para esta reacción.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



Mecanismo 1	Mecanismo 2
$NO_2(g) + F_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_2F(g) + F(g)$	$F_2(g) \xrightarrow{k_1} 2F(g)$
$F(g) + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO_2F(g)$	$F(g) + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO_2F(g)$

(c) Respecto a estos mecanismos y a los resultados experimentales, marca con una cruz (X) la/s respuesta/s que consideres correcta (¡¡puede ser más de una!!):

- El Mecanismo 1 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo postula que la reacción se produce en dos etapas.
- El Mecanismo 2 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo implica que la velocidad de formación de NO_2F no depende de la concentración de NO_2 .
- El Mecanismo 1 es consistente con los resultados experimentales, lo cual se puede observar claramente realizando la suposición de que el paso 1 es el limitante de la velocidad.
- El Mecanismo 2 no tiene sentido puesto que el mismo NO postula la colisión directa de los reactivos, la cual necesariamente se produce porque son las especies de mayor concentración, al menos a tiempos cortos.

(d) Dibuja la estructura de Lewis del producto, NO_2F .

(e) ¿Cómo imaginas al Complejo Activado del Paso 1 para el Mecanismo 1? Dibuja su estructura, incluyendo todos los electrones enlazantes y pares libres.

(f) Teniendo en cuenta que a tiempos largos el sistema alcanza el equilibrio, y que el ΔH de la reacción vale $-100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indica cómo se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de la reacción en las siguientes condiciones, marcando con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

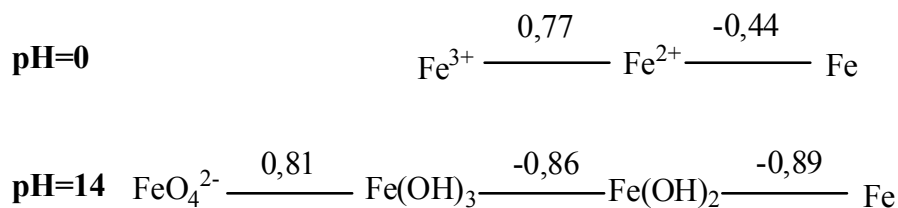
- Aumento de la temperatura.
 - El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - No se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.



- Ninguna de las anteriores.
- ii. Aumento de la concentración inicial de NO_2 .
 - El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - No se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.
 - Ninguna de las anteriores.
- iii. Aumento de la concentración inicial de NO_2F .
 - El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.
 - El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - El equilibrio se desplaza hacia reactivos y la velocidad inicial de formación de productos no cambia.
 - Ninguna de las anteriores.

Problema 2 (40 Puntos)

Teniendo en cuenta el siguiente diagrama de Látimer para el Hierro (a 298 K):



(a) Respecto al radio iónico de los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} , marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. El radio del Fe^{3+} es mayor que el radio del Fe^{2+} puesto que al poseer más carga, el Fe^{3+} posee un defecto de electrones, lo cual permite que los electrones de la capa de valencia puedan alejarse del núcleo.



- ii. El radio del Fe^{3+} es igual al radio del Fe^{2+} puesto que ambas especies involucran al mismo metal.
- iii. El radio del Fe^{3+} es menor al radio del Fe^{2+} , puesto que al tener mayor carga, en el Fe^{3+} se produce una contracción de la nube electrónica.
- iv. El radio del Fe^{3+} es mayor al radio del Fe^{2+} , puesto que la capa de valencia del Fe^{2+} posee más electrones que la del primero, lo cual genera que dichos electrones sientan una mayor carga nuclear efectiva y de ese modo aumenten su distribución radial.
- (b) Escriba la hemireacción de reducción de FeO_4^{2-} a Fe , balanceada.
- (c) Marca con una cruz (X) la afirmación que consideres correcta:
- i. A $\text{pH}=0$, Fe^{3+} y Fe^0 comproporcionan para dar Fe^{2+} .
- ii. A $\text{pH}=0$, Fe^{2+} dismuta para dar Fe^{3+} y Fe^0 .
- iii. A $\text{pH}=0$, Fe^{2+} y Fe^0 comproporcionan para dar Fe^{3+} .
- iv. A $\text{pH}=0$, termodinámicamente puede existir una mezcla de las tres especies (Fe^{3+} , Fe^{2+} y Fe^0)
- (d) Calcule el potencial de reducción de la cupla $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$, a $\text{pH}=14$ y 298 K.
- (e) Calcule el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a 298 K.
- (f) Sabiendo que el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es $2,79 \times 10^{-39}$, determine el pH al cual precipita una solución 1×10^{-3} M de Fe^{3+} .

Problema 3 (25 Puntos)

En solución acuosa, se ha encontrado evidencia experimental de la existencia de un equilibrio entre el ácido periódico (HIO_4) y el ácido para-periódico (H_5IO_6).

- (a) Describa la ecuación química que vincula estas especies en solución acuosa.



- (b) Escriba la fórmula de Lewis del ácido periódico y del ácido para-periódico, teniendo en cuenta que por debajo del segundo período, los átomos priorizan minimizar la carga formal antes que completar el octeto.
- (c) Prediga la geometría molecular y electrónica en torno al átomo de yodo central en el ambos ácidos base a la TREPEV.
- (d) En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, determine la hibridización del átomo de yodo central en ambos ácidos.
- (e) En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, determina el número de enlaces σ y π que posee el átomo de yodo en ambos ácidos.
- (f) Se determinó experimentalmente la existencia de uniones I-O con diferente longitud de enlace: $d(\text{I-O}) = 1,78 \text{ \AA}$ y $d(\text{I-O}) = 1,89 \text{ \AA}$. ¿Cómo justificas esta diferencia? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:
- La diferencia se debe a que hay dos grupos de oxígeno ligados al yodo que poseen diferentes estados de oxidación, lo cual afecta a las longitudes de enlace I-O.
 - La diferencia se debe a que en la molécula están presentes enlaces dobles I=O (1,78 Å) y enlaces simples I-O (1,89 Å).
 - La diferencia se debe a que en la molécula están presentes enlaces dobles I=O (1,89 Å) y enlaces simples I-O (1,78 Å).
 - La diferencia se debe a un error experimental, puesto que no puede suceder que la distancia de enlace O-I sea diferente entre átomos similares dentro de una misma molécula.
- (g) A diferencia del caso de yodo analizado, **NO** se ha encontrado evidencia experimental de la existencia del análogo de cloro, el ácido para-perclórico, “H₅ClO₆”. ¿A qué crees que se deba esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:



- i. Esto se debe a que a diferencia del yodo, el cloro no puede expandir el octeto para formar este tipo de compuestos.
- ii. Esto se debe a que el cloro, al poseer un tamaño menor al del yodo, no puede acomodar seis átomos de oxígeno.
- iii. Esto se debe a que el solapamiento entre los orbitales del cloro y el oxígeno es menos eficiente que en el caso del yodo.
- iv. Esto se debe a que a diferencia del yodo, el cloro dismuta en medio básico.