



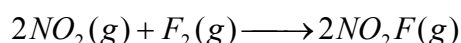
---

**Nota:** En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles. En todos los problemas, considere que los gases presentan comportamiento ideal.

---

**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:

i. 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.

ii. Si, siempre y cuando conozca también las presiones iniciales de los reactivos y productos.

iii. 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.

iv. Si, puesto que la presión total va a estar dada fundamentalmente por el producto, ya que posee un volumen molecular mayor que los reactivos.

3 PUNTOS

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	$1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-4}$
2	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-5}$
3	$2 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$7.6 \times 10^{-4}$

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.

A partir de los experimentos 1 y 2, en donde sólo varía la concentración de  $F_2$ , se tiene que el orden respecto a Flúor es 1. Análogamente, pero a partir de los experimentos 2 y 3 (por ejemplo), en donde varía la concentración de  $NO_2$ , se tiene que el orden respecto a  $NO_2$  también es 1.

De ese modo, la reacción es de orden 1 en cada reactivo y de orden 2 global.

$$k[F_2]^1[NO_2]^1 = v$$

(6 PUNTOS PARCIALES)

A partir de alguno de los experimentos (por ejemplo el 1), se encuentra que la constante vale:

$$k = \frac{v_0}{[F_2]_0[NO_2]_0} = \frac{1.9 \times 10^{-4} M.seg^{-1}}{(1 \times 10^{-3} M)(5 \times 10^{-3} M)} = 38 M^{-1}seg^{-1}$$

(6 PUNTOS PARCIALES. SI EL PARTICIPANTE LLEGA AL NÚMERO CORRECTO PERO NO COLOCA LAS UNIDADES CORRECTAS DE LA CONSTANTE, ESTE ITEM VALE SOLO 1 PUNTO PARCIAL)

(PUNTOS TOTALES = 12)

Se han propuesto los siguientes dos mecanismos para esta reacción.

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



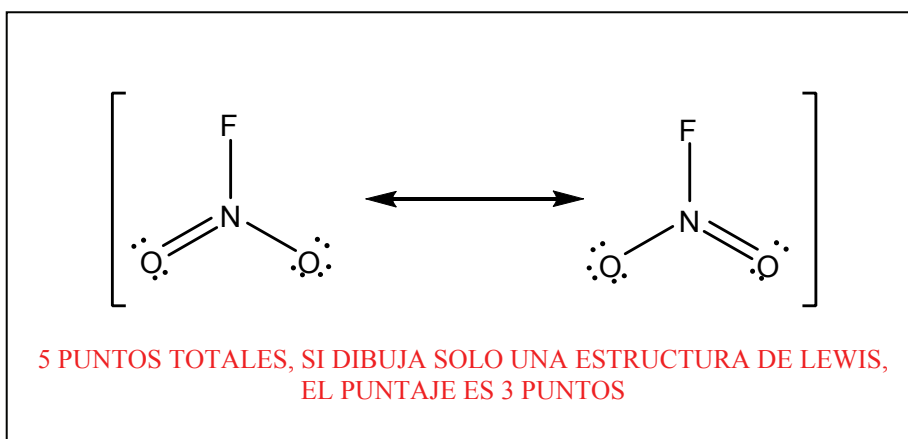
(c) Respecto a estos mecanismos y a los resultados experimentales, marca con una cruz

(X) la/s respuesta/s que consideres correcta (¡¡puede ser más de una!!):

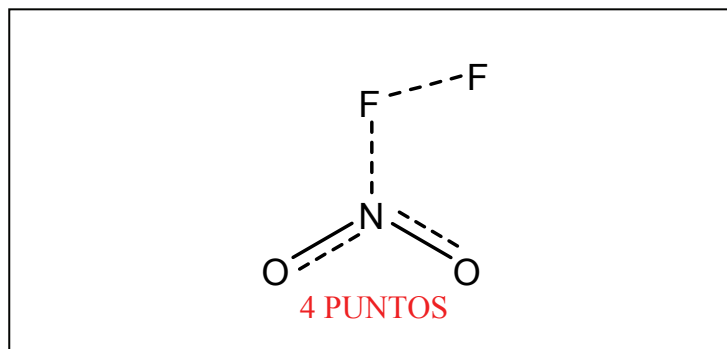
- i. El Mecanismo 1 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo postula que la reacción se produce en dos etapas.
- ii. El Mecanismo 2 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo implica que la velocidad de formación de  $\text{NO}_2\text{F}$  no depende de la concentración de  $\text{NO}_2$ .
- iii. 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.
- iv. 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.

2 PUNTOS CADA CORRECTA. SI MARCA ALGUNA INCORRECTA, CERO PUNTOS. SI MARCA LAS DOS, 5

(d) Dibuja la estructura de Lewis del producto,  $\text{NO}_2\text{F}$ .



(e) ¿Cómo imaginas al Complejo Activado del Paso 1 para el Mecanismo 1? Dibuja su estructura.



(a) Teniendo en cuenta que a tiempos largos el sistema alcanza el equilibrio, y que el  $\Delta H$  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:

i. 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.

2 PUNTOS

ii. Aumento de la concentración inicial de  $\text{NO}_2$ .

▪ El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.

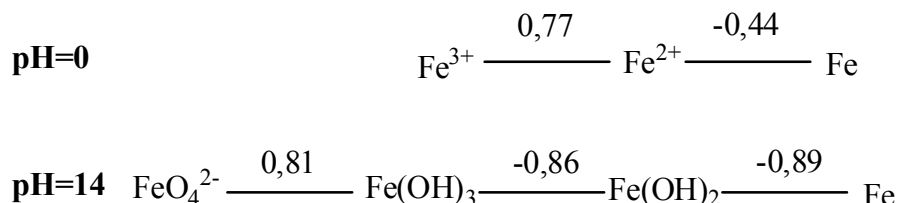
▪ El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.



- No se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.
  - Ninguna de las anteriores.  **2 PUNTOS**
- iii.** Aumento de la concentración inicial de  $\text{NO}_2\text{F}$ .
- 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.  **2 PUNTOS**

**Problema 2 (40 Puntos)**

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

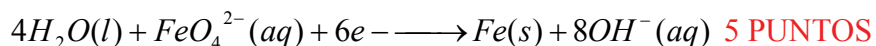


(a) Respecto al radio iónico de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ , marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. El radio del  $\text{Fe}^{3+}$  es mayor que el radio del  $\text{Fe}^{2+}$  puesto que al poseer más carga, el  $\text{Fe}^{3+}$  posee un defecto de electrones, lo cual permite que los electrones de la capa de valencia puedan alejarse del núcleo.
- ii. El radio del  $\text{Fe}^{3+}$  es igual al radio del  $\text{Fe}^{2+}$  puesto que ambas especies involucran al mismo metal.
- iii. El radio del  $\text{Fe}^{3+}$  es menor al radio del  $\text{Fe}^{2+}$ , puesto que al tener mayor carga, en el  $\text{Fe}^{3+}$  se produce una contracción de la nube electrónica.
- iv. El radio del  $\text{Fe}^{3+}$  es mayor al radio del  $\text{Fe}^{2+}$ , puesto que la capa de valencia del  $\text{Fe}^{2+}$  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.

**2 PUNTOS**

(b) Escriba la hemireacción de reducción de  $\text{FeO}_4^{2-}$  a Fe, balanceada.





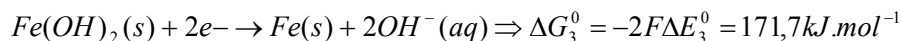
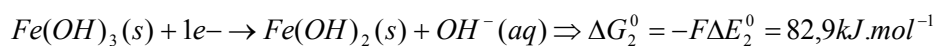
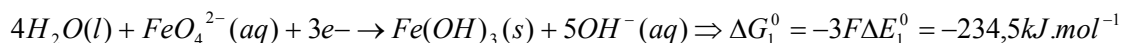
(c) Marca con una cruz (X) la afirmación que consideres correcta:

- i. A pH=0,  $Fe^{3+}$  y  $Fe^0$  comproporcionan para dar  $Fe^{2+}$ .
- ii. A pH=0,  $Fe^{2+}$  dismuta para dar  $Fe^{3+}$  y  $Fe^0$ .
- iii. A pH=0,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^0$  comproporcionan para dar  $Fe^{3+}$ .
- iv. A pH=0, termodinámicamente puede existir una mezcla de las tres especies ( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^0$ )

4 PUNTOS

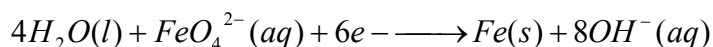
(d) Calcule el potencial de reducción de la cupla  $FeO_4^{2-}/Fe$ , a pH=14 y 298 K.

A partir de los diagramas de Látimer, tengo información respecto a las energías libres de las siguientes reacciones (Hay que trabajar con energía Libre y no con potenciales de reducción porque G es función de estado pero E no)



(7 PUNTOS PARCIALES POR ESCRIBIR LAS HEMIREACCIONES Y LOS  $\Delta G$  ASOCIADOS)

La reacción descrita como la suma de las tres reacciones anteriores ES la hemireacción de reducción de  $FeO_4^{2-}$  hasta Fe. De ese modo, se puede calcular  $\Delta G$  y consecuentemente  $\Delta E$ .



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = 20,265kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{20265J.mol^{-1}}{6 \times 96500C.mol^{-1}} = -0,035V$$

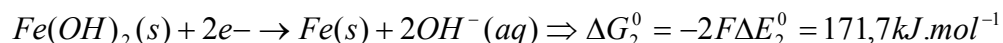
(5 PUNTOS PARCIALES POR CALCULAR  $\Delta E$ )

(12 PUNTOS TOTALES)



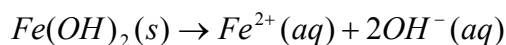
(e) Calcule el  $K_{ps}$  del  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a 298 K.

A partir de los diagramas de Látimer en medio ácido y básico, tengo información termodinámica de las siguientes hemirreacciones:



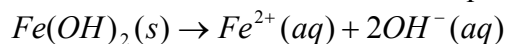
(4 PUNTOS PARCIALES)

A partir de restarle la ecuación (1) a la ecuación (2), se tiene la siguiente reacción:



(4 PUNTOS PARCIALES)

Finalmente, vinculando  $\Delta G$  con la constante de equilibrio de la reacción, se tiene que:



$$\Rightarrow \Delta G_3^0 = -RT \ln K_{ps} \Rightarrow K_{ps} = \exp\left(-\frac{\Delta G_3^0}{RT}\right) = 6,07 \times 10^{-16}$$

(3 PUNTOS PARCIALES) / (11 PUNTOS TOTALES)

(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  $1 \times 10^{-3}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$ .





Tengo el valor del  $K_{ps}$  para el  $Fe(OH)_3$ , por lo que busco un pH en el cual precipite dicho hidróxido, a partir de una solución  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Fe^{3+}$ .

En el pH exacto en que precipita el hidróxido, puedo considerar  $Q_{ps} = K_{ps}$  (solución saturada), y por lo tanto:

$$Q_{ps} = K_{ps} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3 = 2,79 \times 10^{-39}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{[Fe^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,79 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-3}}} = 1,40 \times 10^{-12} M$$

$$\Rightarrow pOH = -\log[OH^-] = 11,85$$

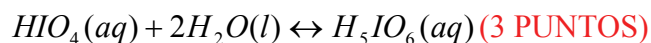
$$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 2,15$$

(6 PUNTOS)

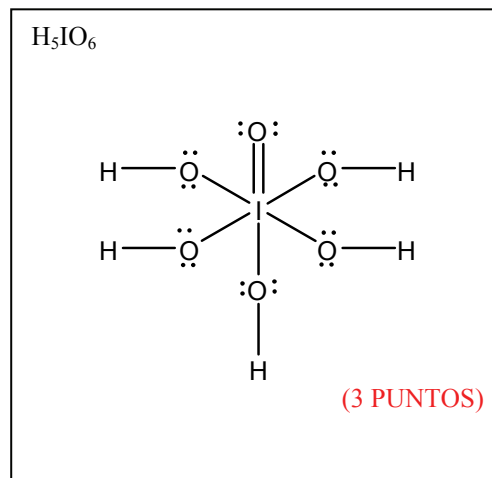
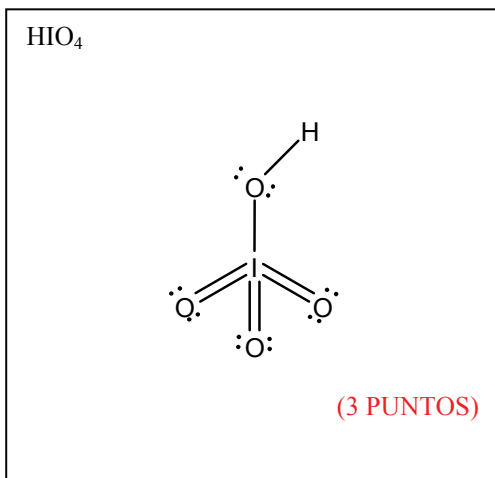
### **Problema 3 (25 Puntos)**

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 ( $H_5IO_6$ ).

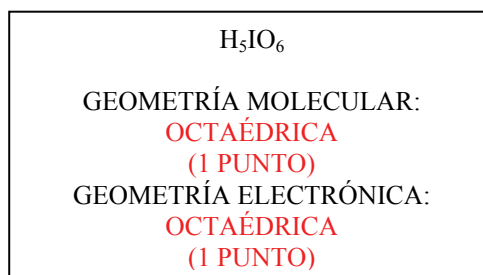
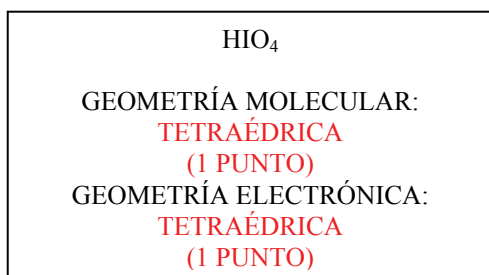
(a) Describa la ecuación química que vincula estas especies en solución acuosa.



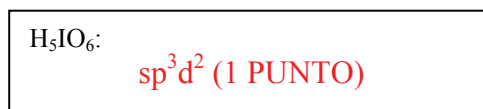
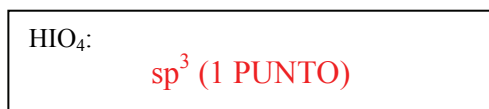
(b) Escriba la fórmula de Lewis del ácido periódico y del ácido para-periódico, teniendo en cuenta que por debajo del segundo período, los átomos priorizan minimizar la carga formal antes que completar el octeto.



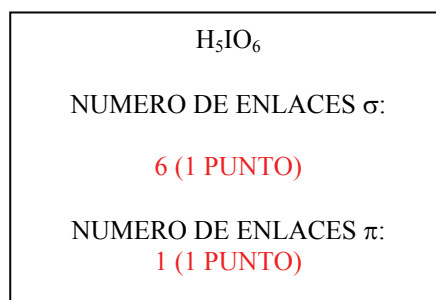
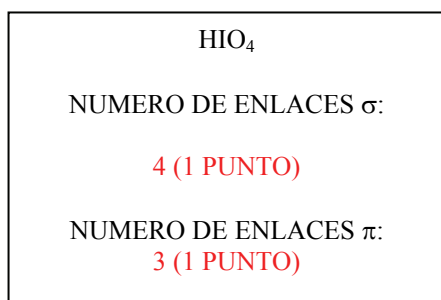
- (c) Prediga la geometría molecular y electrónica en torno al átomo de iodo central en el ambos ácidos base a la TREPEV.



- (d) En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, determine la hibridización del átomo de iodo central en ambos ácidos.



- (e) En el contexto de la Teoría de Enlace de Valencia, determina el número de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  que posee el átomo de iodo en ambos ácidos.





(f) Se determinó experimentalmente en el  $\text{H}_5\text{IO}_6$  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:

- i. 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.
- ii. La diferencia se debe a que en la molécula están presentes enlaces dobles I=O ( $1,78 \text{ \AA}$ ) y enlaces simples I-O ( $1,89 \text{ \AA}$ ).
- iii. La diferencia se debe a que en la molécula están presentes enlaces dobles I=O ( $1,89 \text{ \AA}$ ) y enlaces simples I-O ( $1,78 \text{ \AA}$ ).
- iv. 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.

3 PUNTOS

(g) A diferencia del caso de iodo analizado, **NO** se ha encontrado evidencia experimental de la existencia del análogo de cloro, el ácido para-perclórico, " $\text{H}_5\text{ClO}_6$ ". ¿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 iodo, 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 iodo, 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 iodo, el cloro dismuta en medio básico.

3 PUNTOS