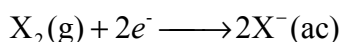




Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

Ejercicio 1 (30 Puntos, 98 Marcas)

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.

$X_2(g) \rightarrow 2X(g)$ 5Marcas
(si no coloca estados de agregación 2,5M, y si la escribe al revés 0M)



(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.

4M cada correcta, 0M al marcar al menos una incorrecta. 8M máximo.

(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.

4Marcas



- (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:
(2M cada Halógeno bien colocado, 8M máximo)



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 / kJ.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!)

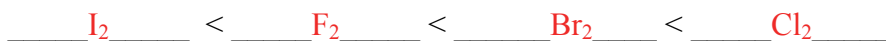
- i. Se debe al pequeño tamaño del F, que genera que las repulsiones electrónicas sean elevadas en el F⁻.
- ii. Se debe a errores de medición, ya que todos los valores de EUE son muy similares, por lo que un pequeño error experimental puede justificar los valores obtenidos.
- iii. Se debe a que el Br, 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.

4M correcta, 0M al marcar al menos una incorrecta. 8M máximo.



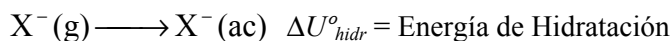
- (f) Si la afinidad electrónica de los halógenos atómicos fuese *el único* determinante del poder oxidante de los bihalógenos, ¿cómo esperarías que sea el orden de los $E^\circ(X_2/X^-)$ para dichas especies?

ORDEN CRECIENTE DE $E^\circ(X_2/X^-)$ SEGÚN EL PROCESO ANALIZADO EN LA PARTE II:
(2M cada Halógeno bien colocado, 8M máximo)



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

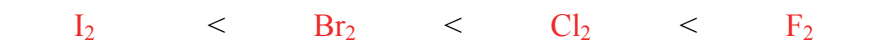
halogenuros, ΔU_{hidr} (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) puede estimarse empleando la siguiente ecuación (ρ en Amstrongs):

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

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?

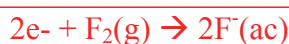
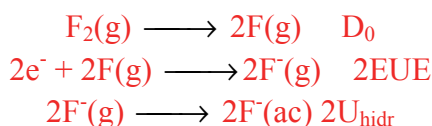
ORDEN CRECIENTE DE $E^\circ(X_2/X^-)$ SEGÚN EL PROCESO ANALIZADO EN LA PARTE III:
(2M cada Halógeno bien colocado, 8M máximo)



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.

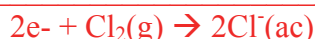
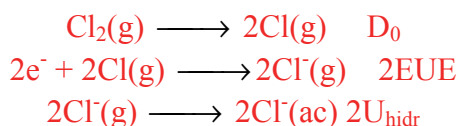
- (h) Calcula, empleando todos los valores presentados anteriormente en las Partes I II y III del ejercicio, el ΔU° para el proceso de reducción de los bihalógenos F_2 y Cl_2 ($X_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2X^-(ac)$)

Cálculos Flúor:

$$\Delta U = D_0 + 2EUE + 2U_{hidr} = -1496,25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5M plantear la suma de ecuaciones, 5M coeficientes, 3M llegar al resultado correcto

$$\Delta U^\circ(F_2/F^-) = \underline{\hspace{2cm}} -1496,25 \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Cálculos Cloro:

$$\Delta U = D_0 + 2EUE + 2U_{hidr} = -1180,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5M plantear la suma de ecuaciones, 5M coeficientes, 3M llegar al resultado correcto

$$\Delta U^\circ(Cl_2/Cl^-) = \underline{\hspace{2cm}} -1180,74 \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (i) El potencial de reducción tabulado para F_2 es $E^\circ(F_2/F^-) = 2,87V$. Calcula ΔS° 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 (i), emplea $\Delta U^\circ(F_2/F^-) = -1500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$$\Delta G = -nF\Delta E = -536,43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{-1496,25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-536,43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})}{298\text{K}}$$

$$\Delta S = -3220\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

15Marcas

$$\Delta S^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = \underline{\hspace{2cm}} \text{-3220} \underline{\hspace{2cm}} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Los potenciales de reducción $E^\circ(\text{X}_2/\text{X}^-)$ para el grupo se presentan en la siguiente tabla.

X	$E^\circ(\text{X}_2/\text{X}^-) / \text{V}$
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 (ρ) 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.

8Marcas



Ejercicio 2 (25 Puntos, 81 Marcas)

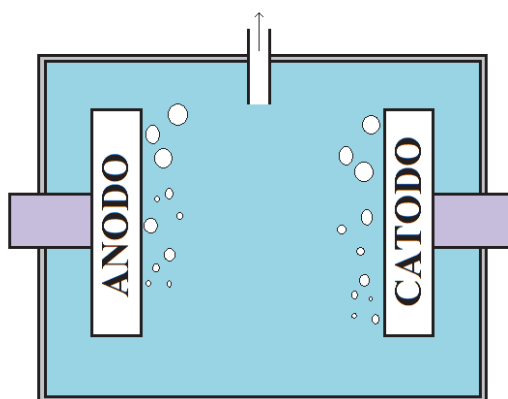
El $\text{Cl}_2(\text{g})$ se sintetiza en gran escala industrialmente mediante electrólisis de NaCl , empleando alguno de los siguientes métodos:

- Método I: Electrólisis directa de NaCl fundido a alta temperatura.
- Método II: Electrólisis de soluciones acuosas de NaCl a temperatura ambiente.

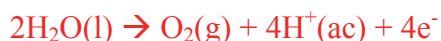
Teniendo en cuenta las altas temperaturas necesarias para producir $\text{Cl}_2(\text{g})$ a partir de sales fundidas, industrialmente se opta por generarlo a temperatura ambiente electrolizando soluciones acuosas.

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 NaCl en modo “*Batch*”, esto es, mediante dos electrodos sumergidos en una solución de NaCl , como muestra la siguiente figura:

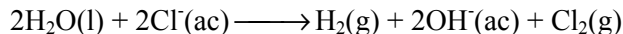


- (a) Teniendo en cuenta los potenciales de reducción presentados a continuación, escribe las hemirreacciones principales y la reacción global que esperas que se produzcan en el cátodo y el ánodo al electrolizar una solución acuosa de $\text{NaCl}(\text{ac})$.

**Hemirreacción Catódica:****Hemirreacción Anódica:****Reacción Global:**

Datos: $E^\circ(H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$; $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23\text{V}$; $E^\circ(Na^+/Na) = -2,71\text{V}$; $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1,35\text{V}$

En la práctica, el proceso industrial para la producción de $Cl_2(g)$ por esta vía, está adaptado para emplear un ánodo hecho de RuO_2 , cuyo objetivo es generar un impedimento cinético alto para la formación de O_2 , con lo que sólo se genera 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.

$$Q = i \cdot t = 0,5A \cdot 3600\text{seg} = 1800C$$

$$n_{e^-} = Q/F = 1800C/96480C \cdot \text{mol}^{-1} = 0,018 \text{ mol}$$

La estequiometría muestra que dos moles de electrones generan dos moles de OH^- , por lo que se producirán 0,018 mol de OH^-

$$pOH = -\log(OH^-) = 3,73$$

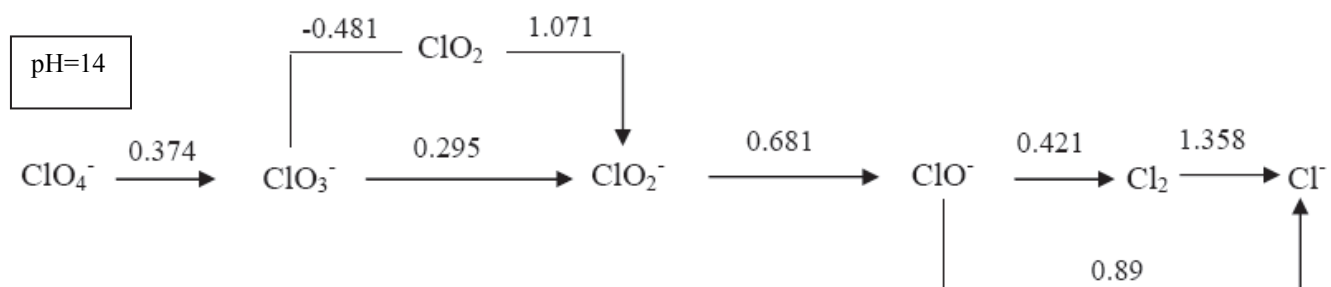
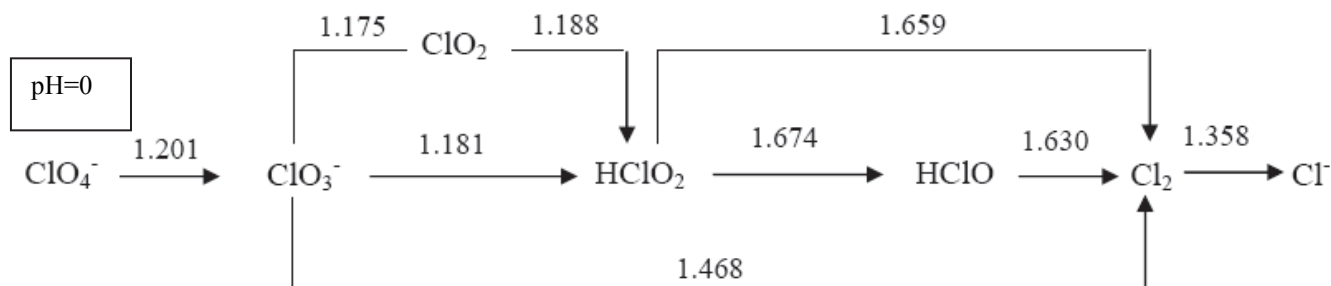
$$pH = 14 - pOH = 10,27$$

20 Marcas Totales (5 marcas calcular n_{e^-} , 10 marcas relacionar n con $[OH^-]$ y 5 marcas calcular el pH)

$$pH = \underline{\hspace{2cm}} 10,27 \underline{\hspace{2cm}}$$

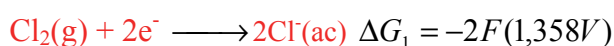


Se presentan a continuación los diagramas de Látimer para el Cl a pH=0 y pH=14.



(c) Determina el ΔG° para la reacción de dismutación del Cl_2 en las especies de estados de oxidación -1 y +1 a pH=0 y pH=14.

Cálculos pH=0



5Marcas escribir bien las reacciones, 5 marcas hacer bien las cuentas. 10 M en total

$$\Delta G^\circ(\text{pH}=0) = \underline{\hspace{2cm} 52,496 \hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



Cálculos pH=14



5Marcas escribir bien las reacciones, 5 marcas hacer bien las cuentas. 10 M en total

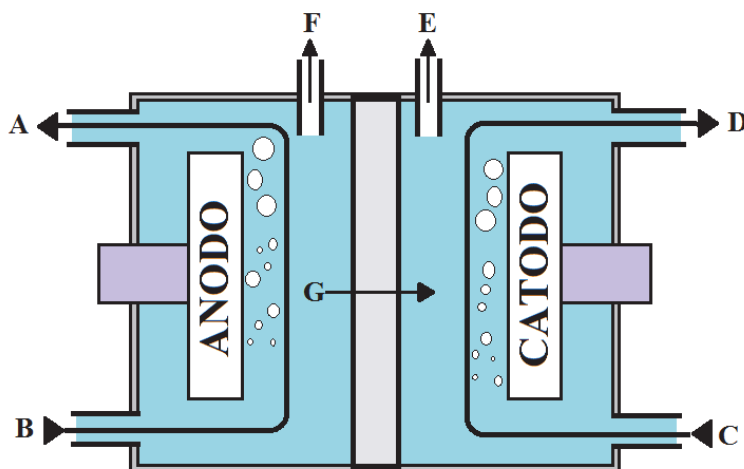
$$\Delta G^\circ(\text{pH}=14) = \underline{\hspace{2cm}} -180,84 \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(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”.

8Marcas

- i. La electrólisis no puede realizarse en modo “Batch” debido a que el Cl_2 generado dismuta en medio ácido.
- ii. La electrólisis no puede realizarse en modo “Batch” debido a que el Cl_2 generado dismuta en medio básico.
- iii. La electrólisis puede realizarse en modo “Batch” debido a que el Cl_2 generado dismuta en medio básico.
- iv. La electrólisis puede realizarse en modo “Batch” debido a que el Cl_2 generado dismuta en medio ácido.

La forma más usada para producir 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!): $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{Na}(\text{s})$, $\text{NaCl}(\text{diluído})$, $\text{NaCl}(\text{concentrado})$, $\text{NaOH}(\text{diluído})$, $\text{NaOH}(\text{concentrado})$, $\text{H}^+(\text{ac})$, $\text{Na}^+(\text{ac})$, $\text{OH}^-(\text{ac})$, $\text{Cl}^-(\text{ac})$.

A: NaCl(dil)

B: NaCl(conc)

C: NaOH(dil)

D: NaOH(conc)

E: H₂(g)

F: Cl₂(g)

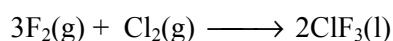
G: Na⁺

**3 MARCAS CADA ELECCIÓN CORRECTA, 21
MARCAS TOTALES**

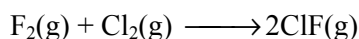
**Ejercicio 3 (20 Puntos, 73 Marcas)**

Los halógenos forman entre ellos mismos muchos compuestos como combinaciones binarias que pueden ser neutras o iónicas, por ejemplo, BrCl, IF₅, Br₃⁺, I₃⁻. Las combinaciones ternarias se efectúan sólo en iones polihaluro, por ejemplo, IBrCl⁻.

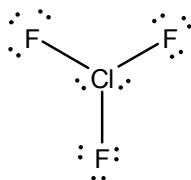
Los compuestos interhalogenados neutros son del tipo XX'_n, donde *n* es un número impar y X' es siempre el halógeno más ligero cuando *n* > 1. El *trifloruro de cloro*, por ejemplo es un líquido a temperatura baja (p.e. 11,8°C), que se obtiene por combinación directa de flúor y cloro a 200-300°C, según:



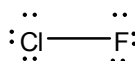
Con un exceso de cloro, se produce *monofluoruro de cloro*, que es un gas (p.e. -100°C).



- (a) Determina la estructura de Lewis de las especies ClF₃ y ClF. Predice la geometría molecular de dichas especies empleando el modelo de TREPEV.

Lewis de ClF₃

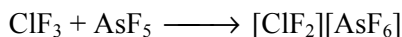
Geometría de ClF₃ según TREPEV: Plana Triangular (10M la estructura, 10M la geometría)

Lewis de ClF

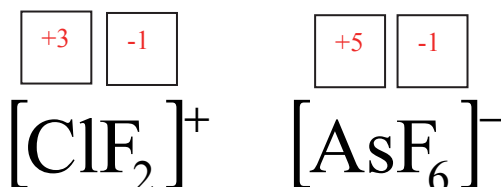
Geometría del ClF según TREPEV: Lineal (5M la estructura, 5M la geometría)(30M TOTAL)



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 $[\text{ClF}_2][\text{AsF}_6]$.



**2M CADA ESTADO DE
OXIDACION, 8M TOTAL**

(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 (σ o π) y los orbitales involucrados en los mismos.

Hibridización del F en el fragmento "ClF₂": _____ **NO** _____

Hibridización del Cl en el fragmento "ClF₂": _____ **sp³** _____

Hibridización del As en el fragmento "AsF₆": _____ **sp³d²** _____

Hibridización del F en el fragmento "AsF₆": _____ **NO** _____

Tipo de enlace F-Cl en el fragmento "ClF₂": _____ **σ** _____

Orbitales del F involucrados en el enlace F-Cl del fragmento "ClF₂": _____ **p** _____

Orbitales del Cl involucrados en el enlace F-Cl en el fragmento "ClF₂": _____ **sp³** _____

Tipo de enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____ **σ** _____

Orbitales del As involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____ **sp³d²** _____

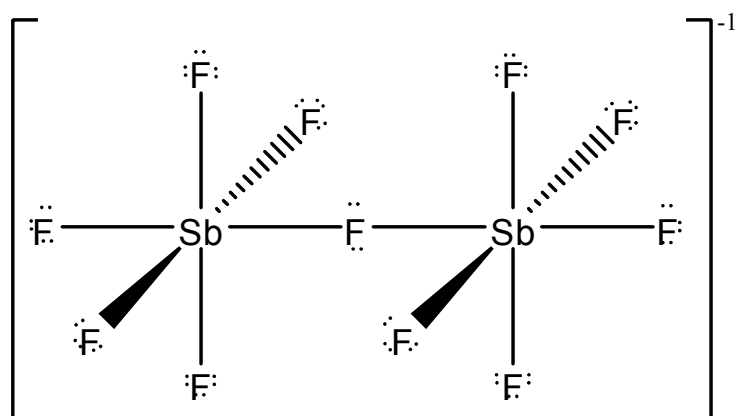
Orbitales del F involucrados en el enlace As-F en el fragmento "AsF₆": _____ **p** _____

2M CADA RESPUESTA, 20 M TOTAL

Los pentafluoruros ClF₅, BrF₅ e IF₅ forman todos aductos con AsF₅ y SbF₅ que al parecer contienen iones XF₄⁺, 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 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.

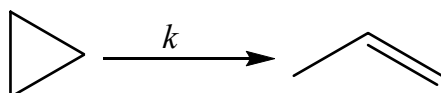


15 Marcas Totales. Ver casos particulares, tal vez haya otra estructura razonable que cumpla lo que solicita el enunciado.



Ejercicio 4 (25 Puntos, 60 Marcos)

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:

Observando los datos, se ve que cada 1000 segundos la concentración cae a la mitad, lo cual implica que el tiempo de vida media NO DEPENDE de la concentración inicial (es 1000 s), y por ende el orden es 1.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln(2)}{1000s} = 6,93 \times 10^{-4} s^{-1}$$

10 MARCAS DETERMINAR EL ORDEN, 5 MARCAS CALCULAR k CON UNIDADES (SI NO COLOCA UNIDADES 1MARCA)

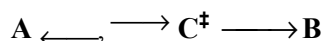
15 Marcos Totales

n : 1

k : $6,93 \times 10^{-4} s^{-1}$

Una teoría muy empleada para analizar experimentos cinéticos es la llamada “Teoría del Complejo Activado” (TCA).

Según esta, las reacciones $A \longrightarrow B$ pueden describirse con un mecanismo del tipo



Aquí, 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 ΔH^\ddagger para la reacción de transformación de ciclopropano en propeno?

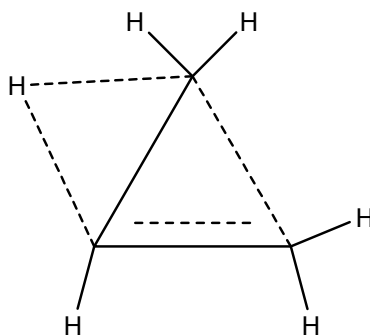
i. $\Delta H^\ddagger < 0$

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

10Marcas

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.



10 Marcas



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

T / K	750	800
k / s ⁻¹	1,8×10 ⁻⁴	2,7×10 ⁻³

(d) Determina ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger

Usando la Temperatura 1:

$$\ln\left(\frac{1,8 \times 10^{-4}}{750}\right) = \ln\left(\frac{1,38 \times 10^{-23}}{6,62 \times 10^{-34}}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{8,314} - \frac{\Delta H^\ddagger}{8,314} \frac{1}{750}$$

$$-15,2426 = 23,7604 + 0,120279\Delta S^\ddagger - 0,00016\Delta H^\ddagger$$

$$\Delta H^\ddagger = 243766,9 + 751,7438\Delta S^\ddagger$$

Usando la Temperatura 2:

$$\ln\left(\frac{2,7 \times 10^{-3}}{800}\right) = \ln\left(\frac{1,38 \times 10^{-23}}{6,62 \times 10^{-34}}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{8,314} - \frac{\Delta H^\ddagger}{8,314} \frac{1}{800}$$

$$-12,5991 = 23,7604 + 0,120279\Delta S^\ddagger - 0,00015\Delta H^\ddagger$$

Reemplazando con lo obtenido empleando la ecuación 1

$$-12,5991 = 23,7604 + 0,120279\Delta S^\ddagger - 0,00015(243766,9 + 751,7438\Delta S^\ddagger)$$

$$\Delta S^\ddagger = 27,34 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 243766,9 + 751,7438\Delta S^\ddagger = 264,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

10 Marcas Plantear las Ecuaciones a ambas temperaturas.

10 Marcas Relacionar las ecuaciones para determinar ambos parámetros.

5 Marcas Calcular los valores de H y S

25 Marcas Totales

$$\Delta H^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}} 264,3 \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\ddagger = \underline{\hspace{2cm}} 27,34 \underline{\hspace{2cm}} \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \equiv 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$q = i.t$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
<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

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

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