

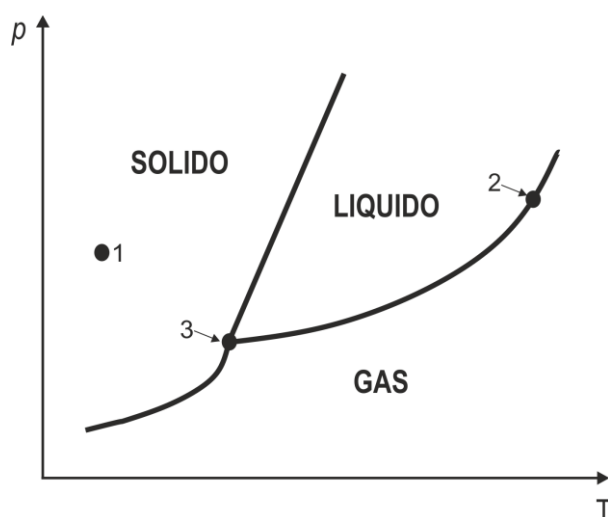


Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus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

Ejercicio 1: Diagramas de Fases (35 Puntos)

Los Diagramas de Fases, son gráficos de p vs T en los que se representan las regiones de estabilidad termodinámica de las diferentes fases que posee una sustancia pura. Experimentalmente, pueden construirse colocando en un sistema cerrado una cierta cantidad de sustancia y sometiendo el sistema a diferentes condiciones de presión y temperatura, explorando de ese modo las transiciones de fase que sufre la muestra a lo largo del proceso.

Supongamos una sustancia **A** hipotética que posee únicamente 3 fases en todo el rango de (p, T) : una fase sólida, una fase líquida y una fase gaseosa. El diagrama de fases para **A** luce así:



Vamos a ejemplificar cómo se interpreta este diagrama analizando 3 puntos seleccionados que fueron marcados en el mismo:

1. En las condiciones de p y T del punto **1** la única fase termodinámicamente estable para la sustancia **A** es la sólida.
2. En las condiciones de p y T del punto **2** las fases líquida y gaseosa de la sustancia **A** coexisten. Se dice que hay equilibrio entre el líquido y su vapor.
3. En las condiciones de p y T del punto **3** las fases líquida, gaseosa y sólida de la sustancia **A** coexisten. La condición de estabilidad termodinámica implica el equilibrio de las 3 fases en simultáneo. Decimos que **3** representa un “punto triple” del diagrama de fases de **A**.

Ahora focalicemos en los motivos moleculares por los que **A** estabiliza las diferentes fases, respondiendo algunas preguntas:



(a) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 1 marcado en el diagrama y se aumenta la temperatura del sistema a presión constante, ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.
- ii.* **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, lo cual dificulta a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.
- iii.* **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura disminuye la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a vencer las interacciones intermoleculares presentes en las fases condensadas y favorece la transición de fase hacia el estado gaseoso.
- iv.* **A** evoluciona en la dirección sólido \rightarrow líquido \rightarrow gas. Molecularmente, esto se explica teniendo en cuenta que el aumento de temperatura aumenta la energía cinética de las partículas de **A**, la cual ayuda a formar las interacciones intermoleculares presentes en la fase gaseosa y favorece la transición hacia ese estado.

(b) Si **A** se encuentra inicialmente en el estado definido por el punto 2 marcado en el diagrama y se aumenta la presión a temperatura constante ¿qué sucede? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase gaseosa. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.
- ii.* Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más próximas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.
- iii.* Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase líquida. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más alejadas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.



- iv. Al aumentar la presión a temperatura constante se estabiliza la fase gaseosa. Esto puede justificarse teniendo en cuenta que un aumento de presión genera, en promedio, que las partículas se encuentren más alejadas lo cual ayuda a la formación de interacciones atractivas que estabilizan la fase condensada.
- v. Al aumentar la presión a temperatura constante se preserva la situación de equilibrio líquido-gas.

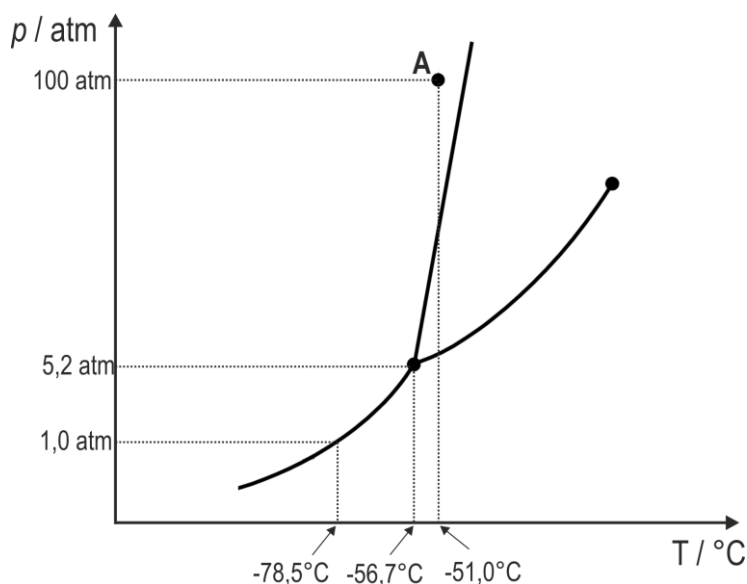
(c) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS asociado a la reacción de cambio de fase líquido \rightarrow gas? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. $\Delta S > 0$

ii. $\Delta S < 0$

iii. $\Delta S \approx 0$

Se presenta a continuación el diagrama de fases para el CO_2 :



(d) ¿Cuál es el estado de agregación del CO_2 en condiciones estándar ($p = 1 \text{ atm}$ y $T = 25^\circ\text{C}$)?

Estado de agregación = _____

(e) Indica los cambios de fase que se producen sobre una muestra de CO_2 que inicialmente se encuentra en las condiciones del punto A del diagrama, al ir disminuyendo la presión isotérmicamente hasta alcanzar la presión atmosférica. Responde empleando la jerga *Estado 1 \rightarrow Estado 2 \rightarrow ...* (por ejemplo *gas \rightarrow líquido*)



A presión atmosférica, el CO_2 solidifica por debajo de $-78,5^\circ\text{C}$. En este estado, el $\text{CO}_2(\text{s})$ es conocido popularmente con el nombre de “hielo seco” y es usado, por ejemplo, para mantener la temperatura del helado dentro de los recipientes en los que el mismo es vendido.

La característica notable de esta sustancia, es que al aumentar su temperatura el mismo sublima en lugar de licuar, por lo que el helado no se moja conforme el hielo seco se calienta.

(f) ¿Cómo explicas este fenómeno? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. Esto se debe a que el $\text{CO}_2(\text{l})$ no existe.
- ii. Esto se debe a que la presión del punto triple es mayor a la atmosférica.
- iii. Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco es tan rápido que el sistema pasa directamente a fase gaseosa.
- iv. Esto se debe a que el calentamiento del hielo seco se produce lentamente por lo que el sistema pasa directamente a fase gaseosa.

Las curvas que describen los equilibrios entre una fase condensada y la fase gaseosa ($\text{S} \rightleftharpoons \text{G}$ o $\text{L} \rightleftharpoons \text{G}$) pueden describirse analíticamente a través de la ecuación de Clapeyron–Clausius:

$$\ln \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{cf}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Aquí, T_1 y T_2 corresponden a dos valores diferentes de temperatura y p_{T_1} y p_{T_2} son los valores de presión que se ubican en la curva de equilibrio correspondiente para cada temperatura. Por su parte, ΔH_{cf} corresponde al cambio de Entalpía asociado al proceso de Cambio de Fase (“cf”) analizado.

La validez de esta ecuación requiere suponer que **a-** la fase gaseosa se comporta idealmente, **b-** el volumen de la fase condensada (sólida o líquida) es despreciable respecto al volumen de la fase gaseosa (o sea que la fase condensada es mucho más densa que la fase gaseosa), y **c-** el valor de ΔH_{cf} es independiente de la temperatura. A lo largo de este ejercicio, consideraremos válidas todas estas suposiciones.

Por su parte, los equilibrios entre fases condensadas (por ejemplo $\text{S} \rightleftharpoons \text{L}$) suelen estar definidos por rectas, cuyas pendientes adoptan un valor de $\frac{\Delta S_{cf}}{\Delta V_{cf}} = \frac{S_{fase_2} - S_{fase_1}}{V_{fase_2} - V_{fase_1}}$. Aquí, S_{fase_1} y V_{fase_1} se refieren a la entropía y al volumen ocupado por una dada fase.



(g) Determina la entalpía de sublimación del CO_2 , $\Delta H_{\text{sub}}(\text{CO}_2)$. Recuerda que se te fue provisto su diagrama de fases.

$$\Delta H_{\text{sub}}(\text{CO}_2) = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

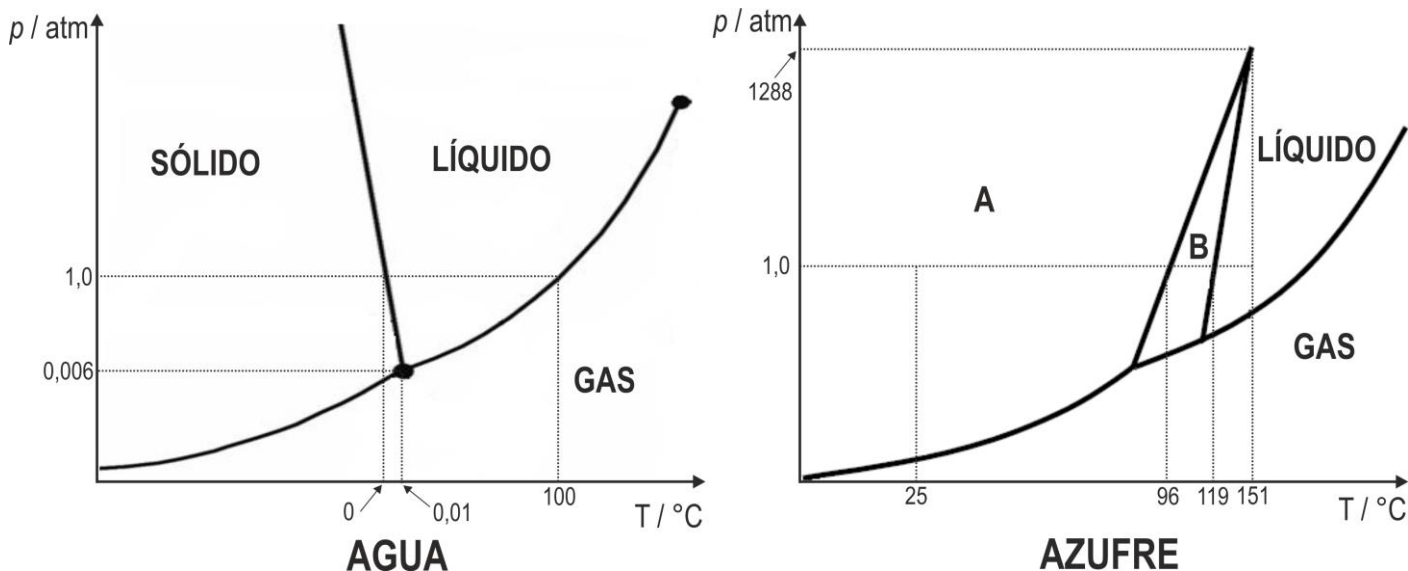
(h) ¿Por qué la recta que describe el equilibrio $\text{S} \rightleftharpoons \text{L}$ para el CO_2 posee pendiente positiva? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Porque el sólido es más denso que el líquido y a su vez $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$.
- ii.* Porque el líquido es más denso que el sólido y a su vez $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$.
- iii.* Porque la transición $\text{S} \rightarrow \text{L}$ se favorece al aumentar la temperatura ya que $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$.
- iv.* Porque la transición $\text{S} \rightarrow \text{L}$ se favorece al disminuir la temperatura ya que $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}}$.

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>



La figura que se presenta a continuación muestra los diagramas de fases para el agua (izquierda) y el azufre (derecha).



- (i) Las ollas a presión operan a 2,0 atm. ¿A qué temperatura hierve el agua dentro de las mismas? Dato: $\Delta H_{\text{vap}}(\text{H}_2\text{O}) = 43,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}, 2 \text{ atm}) = \text{_____} \text{ } ^\circ\text{C}$



El diagrama de fases del azufre muestra una característica novedosa: dicho sistema presenta dos fases sólidas diferentes (en el diagrama están marcadas como **A** y **B**). Es importante tener presente que si bien los estados de agregación de la materia son esencialmente 3 (sólido, líquido y gaseoso), cada uno de estos estados pueden presentarse en forma de diferentes fases, estables en condiciones de (p, T) específicas. Por ejemplo, dentro del estado de agregación sólido, el carbono presenta dos posibles fases muy conocidas: el carbono diamante y el carbono grafito.

Las fases sólidas del azufre se denominan “azufre ortorrómbico” y “azufre monoclinico”. La tabla siguiente muestra algunos parámetros termodinámicos de dichas fases:

Fase	S° ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)	\bar{V} ($cm^3.mol^{-1}$)
Ortorrómbico	30,0	17,20
Monoclinico	30,8	17,65

(j) Observando el diagrama de fases del azufre, ¿a qué fase sólida corresponden **A** y **B**? Marca con una cruz la respuesta que consideres correcta.

- i. **A** = Azufre Monoclinico ; **B** = Azufre Ortorrómbico
- ii. **A** = Azufre Ortorrómbico ; **B** = Azufre Monoclinico
- iii. Con la información brindada en la tabla no puede determinarse.
- iv. Ambas fases son ortorrómbicas

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

(k) ¿Por qué crees que la recta que describe el proceso de fusión del agua posee pendiente negativa? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} > \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- ii. Debido a que el agua es un caso atípico en el que $\delta_{sólido} < \delta_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan el Volumen molar de la fase.
- iii. Porque para el agua $S_{sólido} > S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.
- iv. Porque para el agua $S_{sólido} < S_{líquido}$ ya que en fase sólida el agua forma una compleja red de puentes de hidrógeno que aumentan la entropía de la fase.



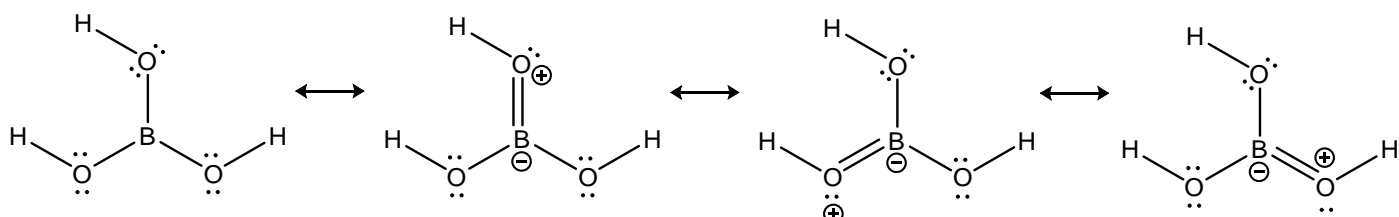
Ejercicio 2: Guarda con los Boruros (25 Puntos)

La principal fuente natural de boro es el bórax, un oxo-hidroxo de boro hidratado, cuya fórmula es $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

(a) Indica el estado de oxidación promedio de los átomos de boro en el bórax. No olvides indicar el signo.

Estado de oxidación promedio del Boro = _____

La química del boro suele girar en torno a su deficiencia de electrones: al tener sólo 3 electrones de valencia, completar el octeto es casi una epopeya para este elemento. A modo de ejemplificar este fenómeno, las 4 estructuras de Lewis más representativas del ácido bórico, $\text{B}(\text{OH})_3$, son las siguientes:



Uno tendería a descartar la primer estructura debido a que el boro no completa el octeto en la misma, pero al observar detalladamente las 3 estructuras que presentan enlaces múltiples se encuentra un problema grave: los átomos de oxígeno terminan con cargas formales positivas.

De este modo, es muy común describir los sistemas químicos que contienen átomos de boro empleando estructuras con enlaces simples en las que el boro no completa el octeto (estructuras de 6 electrones sobre el boro). Estas estructuras ganan peso en la medida que los enlaces múltiples con que se lograría completar el octeto coloquen cargas formales sobre los átomos periféricos que desestabilicen a los mismos.

Con esto en mente, es importante tener presente que TANTO las estructuras que dejan 6 electrones para el boro, como aquellas que completan su octeto pero colocan cargas formales inestables sobre los átomos periféricos TIENEN un peso apreciable sobre la descripción acabada del enlace químico en estos sistemas.

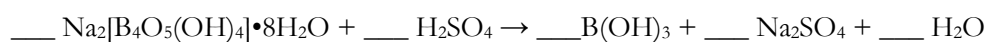


El anión $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ puede describirse como un sistema covalente en el cual los 4 átomos de boro pueden separarse en dos grupos:

- Dos de los átomos de boro presentan una geometría local plana triangular e idéntico entorno químico entre sí.
- Los otros dos átomos de boro presentan una geometría local tetraédrica e idéntico entorno químico entre sí.

(b) Describe una estructura posible para el anión $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$ empleando estructuras de Lewis. En caso de que el sistema presente estructuras resonantes, es suficiente con que dibujes una sola de ellas en la medida que sea razonable.

El primer paso en la extracción de boro del bórax es su conversión en ácido bórico y posteriormente en el óxido, tal y como se describe en las siguientes ecuaciones:



(c) Balancea las ecuaciones anteriores colocando los coeficientes estequiométricos correspondientes. Si un coeficiente vale "1", escribe explícitamente dicho número.

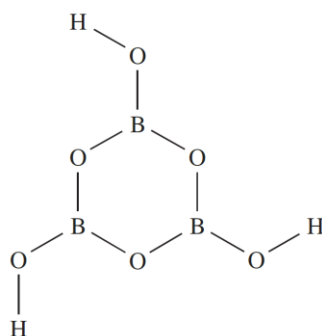
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



En caso de que se coloque B_2O_3 fundido en presencia de vapor de agua a 1280K, se genera rápidamente el ácido metabórico, $B_3O_3(OH)_3$, un líquido transparente.

- (d) Describe la obtención de ácido meta-bórico a partir de óxido de boro y agua a altas temperaturas empleando ecuaciones químicas balanceadas.

La conectividad de los átomos en el ácido meta-bórico se presenta a continuación:



- (e) Describe la estructura electrónica del ácido meta-bórico empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Para eso, completa la siguiente tabla con la información solicitada. En caso de que un átomo no hibridice, escribe "NO". A su vez, para resolver este ítem, considera que la estructura más importante para esta especie es la que no completa los octetos de los átomos de boro (estructuras de 6 electrones sobre el boro).

Teoría de Enlace de Valencia

Hibridización de los átomos de boro: _____

Hibridización de los átomos de oxígeno puente B-O-B: _____

Hibridización de los átomos de oxígenos de grupos B-O-H: _____

Hibridización de los átomos de hidrógeno: _____

Descripción del enlace B-O (con oxígeno puente B-O-B)*: _____

Descripción del enlace B-O (con oxígeno de grupo B-O-H)*: _____

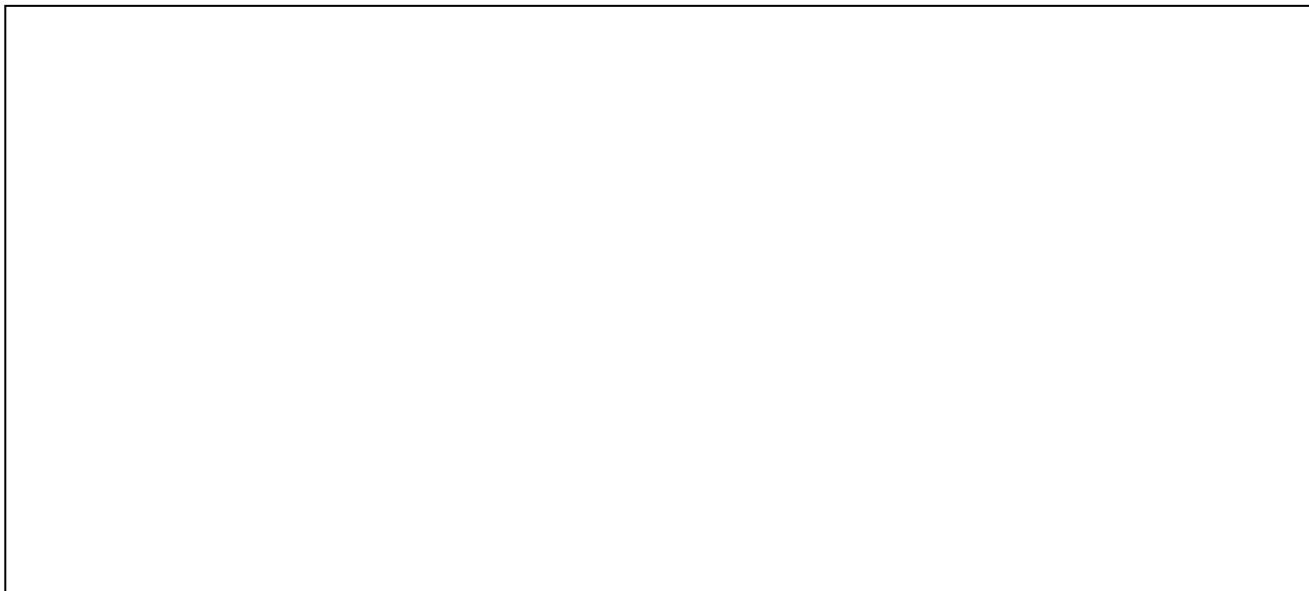
Descripción del enlace O-H* : _____

* Se entiende por descripción del enlace el indicar el tipo de enlace (σ/π) y los orbitales atómicos involucrados en el mismo

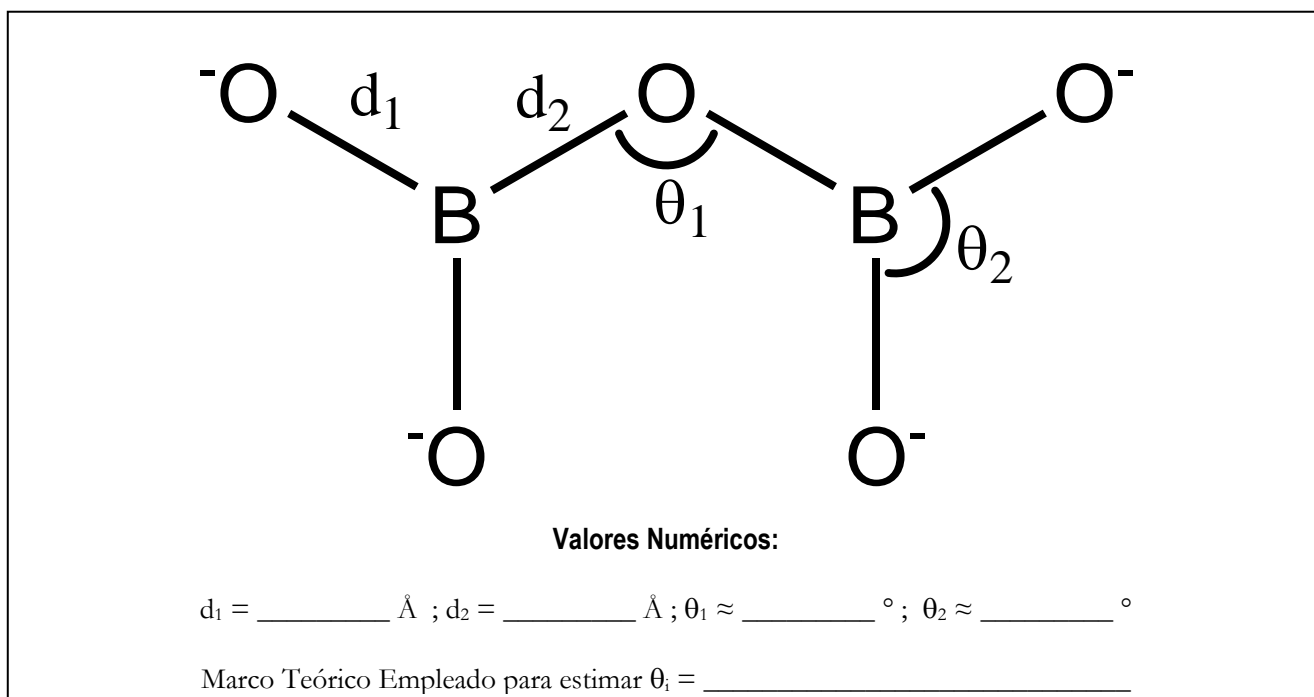


Tanto en solución como dentro de distintos minerales pueden obtenerse una gran cantidad de oxoaniones de boro de diferente molecularidad.

(f) Describe la estructura del anión $[\text{BO}_3]^{3-}$ empleando estructuras de Lewis.



(g) Dentro del recuadro que se presenta a continuación, está dibujada la conectividad de la especie $[\text{B}_2\text{O}_5]^+$. En esta estructura, hay enlaces de 1,36 Å y 1,48 Å. Indica a qué enlace corresponde cada longitud, y estima también los ángulos de enlace solicitados empleando el marco teórico que consideres adecuado.





- (h) Propone una estructura de conectividad razonable para el oxoanión $[B_5O_6(OH)_4]^-$. Ten en cuenta que en la misma, 4 átomos de boro están en un entorno plano triangular y el quinto está en un entorno tetraédrico.

Por reacción de ácido bórico ($B(OH)_3$) con peróxido de sodio (Na_2O_2) en medio básico se genera el perborato sódico, sustancia que posee una masa molar de $199,63 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y que está compuesta únicamente por B, H, O y Na en los siguientes porcentajes:

%H	%O	%Na	%B
2,019	64,116	23,033	10,832



- (i) Determina la fórmula molecular del perborato de sodio, describe la reacción de obtención del mismo descrita anteriormente, y propone una estructura de conectividad razonable para el anión perborato.

Fórmula Molecular del perborato sódico:

Reacción de formación de perborato sódico a partir de $B(OH)_3$ y Na_2O_2 (medio básico)

Conectividad de los átomos dentro del anión perborato:



Ejercicio 3: Empezando de cero... (25 Puntos)

Dr. Stone (ドクターストーン) es un manga del tipo Shōnen escrito por Riichiro Inagaki, cuya adaptación animada se estrenó a principios de este año cosechando un éxito impresionante en todo el mundo.

La trama de la serie involucra la súbita transformación en estatuas de piedra de toda la humanidad luego de que un fuerte resplandor cubrió el cielo.

3700 años después de este evento, el protagonista de la serie, Senku, despierta de su encierro y nota que es el único ser humano no petrificado en toda la tierra.

Antes del cataclismo, Senku es presentado como un adolescente de unos 17 años apasionado por la ciencia en general y la química en particular. Una vez librado de la petrificación, empieza a trabajar activamente en los siguientes proyectos:



1. Re-desarrollar la ciencia en el mundo, teniendo en cuenta que toda la tecnología fue destruida y sepultada por 3700 años de ausencia de la humanidad.
2. Descubrir qué secuencia de eventos lo liberó de la petrificación, para conseguir desarrollar un método para liberar a otras personas (necesitará mano de obra para avanzar sobre el ítem 1)

Luego de 6 meses de intenso estudio, Senku descubre que uno de los reactivos claves en la fórmula usada para revertir la petrificación es el ácido nítrico.

Antes de ser liberado, su cuerpo petrificado estaba ubicado en las proximidades de una caverna plagada de murciélagos. En el año 1900, el geólogo William H. Hess encontró que tanto las paredes como el agua presentes en este tipo de cavernas poseían un elevado contenido de ácido nítrico y nitratos, y adjudicó su presencia al excremento de los murciélagos.

Más adelante se descubrió que dicho excremento es metabolizado por bacterias nitrificantes que terminaban generando anhídrido nítrico, N_2O_5 . En última instancia, la humedad que permea en las cavernas termina disolviendo este material, generando el ácido.

(a) Describe la formación de ácido nítrico a partir de anhídrido nítrico y agua.

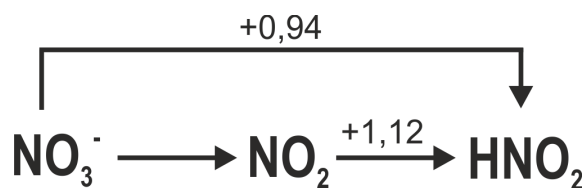
Se cuantificó el ácido nítrico presente en una muestra de agua tomada en las proximidades de una caverna mediante una titulación ácido-base empleando NaOH como titulante.



- (b) A 5,00 mL de muestra se le agregó agua destilada hasta un volumen total de 100,00 mL y posteriormente 15,00 mL de esa solución se titularon con NaOH 0,5 M empleando 13,45 mL hasta alcanzar el punto final. Determina la concentración de ácido nítrico en la muestra de agua original. Asume que es el único ácido presente en el sistema.

$$[\text{HNO}_3] = \text{_____ M}$$

En la serie, Senku descubre la identidad de esta especie debido a que por contacto con la piel deja una marca amarillenta. Este fenómeno es característico del HNO_3 , el cual es capaz de oxidar la materia orgánica reduciéndose a NO_2 , especie de color marrón/amarillento. A continuación se presenta un diagrama de Latimer para el N, determinado a $\text{pH}=0$.





- (c) Determina el potencial de reducción de la cupla $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ en el agua de la caverna. Asume que $p(\text{NO}_2) = 0,2$ atm. Si no pudiste calcular el ítem anterior, asume que $[\text{HNO}_3] = 10,00$ M.

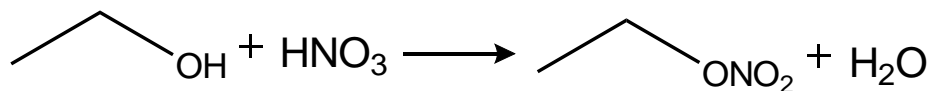
$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = \text{_____ V}$$

Luego de mucho estudio y experimentación, la fórmula para revertir la petrificación es descubierta: una mezcla de ácido nítrico y etanol. Esta mezcla (conocida como Nital), es muy usada a nivel industrial para remover el óxido de superficies metálicas.





Dentro de la mezcla, la especie predominante que se forma es el nitrato de etilo, una sustancia altamente explosiva:



A 25°C, se midió la velocidad inicial de formación de nitrato de etilo, empleando diferentes concentraciones de etanol (EtOH) y ácido nítrico (HNO₃):

Exp.	Conc. inicial (M)		Velocidad inicial de formación de C ₂ H ₅ NO ₃ (M.s ⁻¹)
	EtOH	HNO ₃	
1	1,0	0,5	1,44×10 ⁻⁴
2	1,5	0,5	2,17×10 ⁻⁴
3	2,0	1,0	1,15×10 ⁻³

(d) Determina el orden de reacción en HNO₃ y EtOH.

Orden en HNO₃ = _____ Orden en EtOH = _____

(e) Calcula la constante de velocidad a 25°C. No olvides indicar las unidades de la misma. Si no pudiste resolver el ítem anterior, supón que la reacción es de orden 1 en cada reactivo.

$k =$ _____



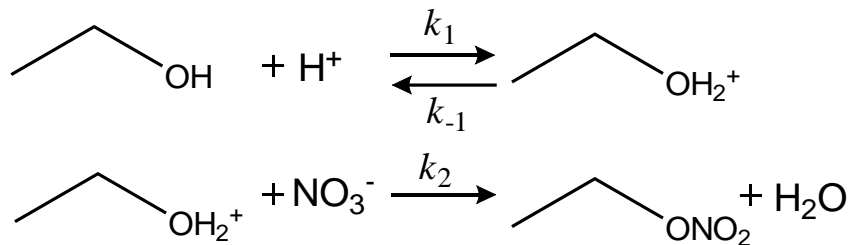
En busca de despetrificar a una persona, se preparó Nital empleando HNO_3 concentrado (16 M) y una pequeña cantidad de alcohol, de tal modo que mezcla resultó 0,01 M en EtOH inicialmente. Para que el Nital sea efectivo en el proceso de despetrificación, se necesita que las soluciones contengan como mínimo una concentración de nitrato de etilo de 6×10^{-3} M.

- (f) ¿Cuánto tiempo debe esperarse antes de usar la solución de Nital para despetrificar una estatua? Ayuda: Teniendo en cuenta que $[\text{HNO}_3]_0 \gg [\text{EtOH}]_0$, es razonable suponer que la concentración de ácido nítrico no se modifica apreciablemente a lo largo del tiempo, por lo que puedes considerar $[\text{HNO}_3]_0 = [\text{HNO}_3]_t = 16$ M. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que el orden en ambos reactivos es 1 y que $k = 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

$t = \underline{\hspace{2cm}}$ s



En busca de entender a nivel molecular la reacción anterior, se propuso el siguiente mecanismo de reacción:



(g) Resuelve el mecanismo propuesto y obtén la Ley de velocidad asociada al mismo.



- (h) Comenta brevemente si en alguna condición el mecanismo anterior es consistente con lo hallado experimentalmente. En caso de que no hayas podido resolver el ítem anterior, supón que la expresión para la velocidad hallada para el mecanismo propuesto es la siguiente $v = \frac{k_2^2 [NO_3^-] [EtOH] [H^+]}{k_1 [NO_3^-] + k_{-1}}$, y que experimentalmente el orden hallado para cada reactivo es 1.





Ejercicio 4: Un último tirón (15 Puntos)

En el tratamiento de sistemas acuosos naturales es común analizar la llamada “alcalinidad” del agua. Dicha magnitud, representa la capacidad del agua de aceptar iones H^+ .

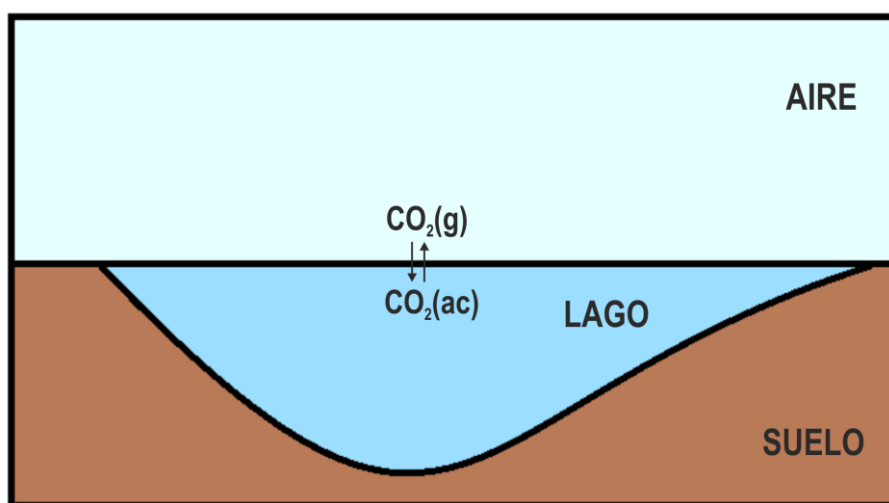
Generalmente, las especies básicas responsables de la alcalinidad en el agua son HCO_3^- , CO_3^{2-} y OH^- . En estas condiciones, la ecuación completa para la alcalinidad puede expresarse según la siguiente ecuación:

$$\text{Alcalinidad} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

La contribución que genera cada una de las especies a la alcalinidad depende, entre otros factores, del pH del sistema de estudio. Aún las especies que no son explícitamente H^+ u OH^- están vinculadas a otras especies químicas a través de equilibrios que involucran protones:

Equilibrio	Constante Termodinámica
$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(ac)$	$K_H = 3,44 \times 10^{-2}$
$CO_2(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$	$K_{H_2CO_3} = 2,00 \times 10^{-3}$
$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H^+(ac)$	$K_{a1} = 2,23 \times 10^{-4}$
$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(ac) + H^+(ac)$	$K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11}$
$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$	$K_w = 1,00 \times 10^{-14}$

Imaginemos que el sistema natural de interés es un lago. La atmósfera ($p = 1 \text{ atm}$) que se encuentra en contacto con el mismo posee un 0,036% de CO_2 (en moles), y representa un reservorio **inagotable** de CO_2 (es un sistema abierto).





(a) Son muchas las variables que pueden modificar el pH del lago. ¿Qué especies de carbono no modificarán su concentración por efecto del pH? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una!

i. CO₂(ac)

ii. H₂CO₃(ac)

iii. HCO₃⁻(ac)

iv. CO₃²⁻(ac)

(b) Calcula la concentración de CO₂(ac) presente en el lago.

[CO₂(ac)] = _____ M

(c) Calcula la relación de concentraciones entre las especies [H₂CO₃]:[HCO₃⁻] y [HCO₃⁻]:[CO₃²⁻] si el pH del lago es 7.

$\frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} =$ _____

$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} =$ _____



La solubilidad total del CO₂ se define mediante la siguiente ecuación:

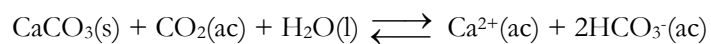
$$s = [\text{CO}_2(\text{ac})] + [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ac})] + [\text{HCO}_3^-(\text{ac})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{ac})]$$

- (d) Calcula la solubilidad del CO₂ en el lago analizado. Para realizar los cálculos, asume que $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$. Si no pudiste calcular el ítem (b), asume que $[\text{CO}_2(\text{ac})] = 1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$s = \text{_____ M}$$



Consideremos ahora la posibilidad de que el suelo del lago posea minerales ricos en iones Ca^{2+} , de tal modo que el agua del mismo está saturada en $\text{CaCO}_3(\text{s})$, mediante el cual se produce el siguiente equilibrio:



(e) Calcula el valor de la constante de equilibrio de la reacción anterior. Dato: $K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = 4,50 \times 10^{-9}$

$K =$ _____



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{TOTAL} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i P_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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 $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$