



### Instrucciones

- Utilizá tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Considerá **una cifra decimal** para las masas molares.
- No olvides indicar los **estados de agregación** de los compuestos en todas tus ecuaciones químicas.
- En los ejercicios que así lo requieran, utilizá los **recuadros** proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos. **No escribas en lápiz y no escribas fuera de los recuadros**. Tenés hojas borrador a tu disposición.
- Utilizá los valores de las constantes universales, equivalencias, y ecuaciones proporcionadas a continuación:

### Constantes, Equivalencias y Ecuaciones que pueden resultarte de utilidad

Constantes y Equivalencias	Ecuaciones
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\rho = m \times V^{-1}$ (definición de densidad)
$R = 0,0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$p \times V = n \times R \times T$ (gases ideales)
$0 \text{ }^\circ\text{C} \equiv 273 \text{ K}$	$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$ (Ley de Dalton)
$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 1,013 \text{ bar}$	$p_i = p_T \times X_i$ (presión parcial del gas i)
$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$X_i = n_i \times (n_{\text{totales}})^{-1}$ (fracción molar de i)
$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$	$Q = n \times C_p \times \Delta T$ (calor de cambios de temperatura)
$1 \text{ hora} \equiv 3600 \text{ segundos};$	$Q = n \times \Delta H_{\text{molar}}$ (calor de cambios de fase o reacción)
$1 \text{ día} \equiv 24 \text{ horas}; 1 \text{ año} \equiv 365 \text{ días}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ productos}] -$ $\text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ reactivos}]$
$1 \text{ m}^3 \equiv 1000 \text{ L}; 1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ reactivos}] -$ $\text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ productos}]$
$1 \text{ m} \equiv 10 \text{ dm} \equiv 100 \text{ cm} \equiv 1000 \text{ mm} \equiv 1000000 \text{ }\mu\text{m}$	$q = i \times t$ (carga eléctrica)
$1 \text{ mg} = 10^{-3} \text{ g}$	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$	$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

### Introducción

Entre el 23 de julio y el 11 de agosto de 2025 se llevó a cabo la expedición “Underwater Oases of Mar Del Plata Canyon: Talud Continental IV” en las aguas del Mar Argentino, a 300 km de la costa de Mar del Plata. Un equipo de científicos/as del CONICET exploró las profundidades de nuestro mar a bordo del buque de investigación *R/V Falkor (too)* en una expedición sin precedentes, cuya transmisión alcanzó millones de visualizaciones en YouTube. Utilizando un vehículo sumergible no tripulado especialmente





diseñado, estudiaron el ecosistema marino a 3900 metros de profundidad, descubriendo alrededor de 40 nuevas especies marinas, y realizando determinaciones de contenido de microplásticos y de dióxido de carbono almacenado en las profundidades del mar. Caracterizar estos hábitats es esencial para valorar y proteger la biodiversidad marina de nuestro país y, al mismo tiempo la divulgación de estos importantes logros permite fomentar vocaciones en los y las jóvenes que formarán parte de las nuevas generaciones de científicos/as que continuarán este camino.

A lo largo de este examen analizaremos algunos aspectos de la química de los sistemas marinos mediante **4 ejercicios**, cada uno dedicado a una temática distinta. El examen es extenso y tiene muchas preguntas; **¡no desesperes!** El objetivo es que respondas la mayor cantidad de preguntas que puedas. Los distintos ítems **no están relacionados entre sí**. Si una pregunta no te sale, no te detengas demasiado tiempo en ella; **continúa con la siguiente**, y podés volver a intentarlo más tarde.

Los **ejercicios 1 y 2** contienen en su mayoría preguntas similares a las de las guías de ejercitación, mientras que los **ejercicios 3 y 4** presentan temas nuevos, más desafiantes. No te intimides si encontrás compuestos químicos “extraños” o temas desconocidos. El examen te irá guiando en el aprendizaje de los conceptos nuevos. Leé atentamente y seguí las instrucciones. Tenés las herramientas para pensar estas preguntas. Confía en el trabajo que hiciste para llegar hasta acá. ¡Mucha suerte!

### **Ejercicio 1: Contenido de carbono del agua de mar (25 Puntos)**

El agua de mar es un sistema complejo que contiene variedad de iones y compuestos orgánicos disueltos, como también pequeñas partículas de sólidos que se encuentran “suspendidas”. Estas partículas forman un flujo que se observa cayendo desde la superficie hacia el fondo del mar; a este fenómeno se lo conoce como *nieve marina*, y está formada por restos de materia orgánica, que resulta fundamental para la nutrición y el desarrollo de las especies que viven en el fondo del mar.

#### **(a) Determinación de material particulado**

Para analizar la nieve marina se coloca en el mar un filtro de **2 m<sup>2</sup>** de superficie que permite recolectar sus partículas. Luego de dejar el filtro por **96 horas** en el mar, se recolectan **2,15 g** de partículas, que a los fines prácticos pueden considerarse formadas por **carbono puro**. Calcular el flujo de nieve marina, cuyas unidades son **mg (C) · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>**, es decir, la **masa de carbono (en mg)** que atraviesa una **superficie de 1 m<sup>2</sup> en un día**. Expresá tu resultado sin cifras decimales.

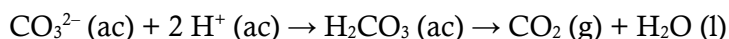
Flujo de nieve marina = \_\_\_\_\_ mg (C) · m<sup>-2</sup> · d<sup>-1</sup>



**(b) Determinación de *carbono inorgánico***

Además del que se presenta en forma de partículas no disueltas, en los mares hay carbono solubilizado en el agua de mar; este puede clasificarse en *carbono inorgánico* y *carbono orgánico*. El primero se encuentra principalmente en forma de especies derivadas del anión carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Representar la estructura de Lewis para el  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Para determinar el contenido de carbono inorgánico soluble, se toma una muestra de agua de mar y **se acidifica la solución** para forzar la formación de ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). El  $\text{H}_2\text{CO}_3$  da lugar a la formación de  $\text{CO}_2$ , que al ser gaseoso se elimina de la solución. El proceso puede resumirse mediante la siguiente ecuación química:

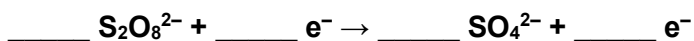
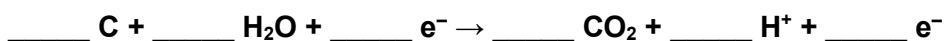


Una vez recolectado el  $\text{CO}_2$ , se procede a su cuantificación y posterior determinación de carbono inorgánico (en forma de  $\text{CO}_3^{2-}$ ); ahondaremos en este punto en el ítem **(e)**.

**(c) Determinación de *carbono orgánico* (Método 1)**

Una vez eliminado el carbono inorgánico de la muestra, se lleva a cabo la determinación de *carbono orgánico* que se encuentra solubilizado; este proviene principalmente de restos de organismos vivos. El proceso involucra una reacción redox que emplea *persulfato* ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) como agente oxidante. Esto genera  $\text{CO}_2$  a partir del carbono orgánico.

**(c.1) Completar los coeficientes estequiométricos** de las siguientes **hemiecuaciones** que corresponden al proceso descrito. Indicá "0" si la especie no aparece, "1" si el coeficiente estequiométrico es 1, "2" si el coeficiente estequiométrico es 2, etc.





(c.2) En la reacción redox anterior, en el anión  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  se rompe un enlace simple  $\text{O} - \text{O}$ , formando dos aniones  $\text{SO}_4^{2-}$ . A partir de esta información, completá la siguiente tabla referida a las propiedades de la estructura del  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Representá la estructura en tus hojas borrador y **transcribí solamente los resultados**.

Número de electrones totales	
Número de enlaces S – S	
Número de enlaces S – O	
Número de enlaces O – O	
Número de pares de electrones libres	

Conociendo la cantidad de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  necesaria para que reaccione todo el carbono orgánico presente en la muestra, se procede a su cuantificación; ahondaremos en este punto en el ítem (e).

**(d) Determinación de carbono orgánico (Método 2)**

Un método alternativo consiste en evaporar el agua, llevar a cabo la combustión del carbono orgánico soluble “seco”, y cuantificar el  $\text{CO}_2$  generado.

Al analizar una alícuota de **3 L** de una muestra de agua de mar, y tras recolectar el  $\text{CO}_2$  proveniente de la combustión en un recipiente de **25 mL** se registra una presión de **0,523 atm** a **25 °C**. Calcular la concentración de carbono orgánico disuelto, expresada en **mg (C) · L<sup>-1</sup>**, con dos cifras decimales. Considerá que la relación entre C y  $\text{CO}_2$  está dada por:  **$\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$**

Concentración de carbono orgánico (método 2) = \_\_\_\_\_ mg (C) · L<sup>-1</sup>



(e) Completar la siguiente tabla referida a las **determinaciones de carbono** en el agua de mar, teniendo en cuenta las observaciones indicadas a continuación. En todos los casos, expresá tus resultados como **masa de carbono (en mg)** cada 1 L de agua de mar, con dos cifras decimales:

Componente	mg (C) · L <sup>-1</sup>
C inorgánico	
C orgánico (Método 1)	
C orgánico (Método 2)	

**Observaciones:**

- El análisis de **carbono inorgánico** arrojó una concentración de  $2,06 \times 10^{-3} \text{ mol (CO}_2\text{)} \cdot \text{L}^{-1}$  de agua de mar. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

- En el análisis de **carbono orgánico** empleando el **método 1** se gastaron **16,4 mL de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 0,05 M** para oxidar todo el carbono presente en **3 L** de muestra. Si no pudiste resolver el ítem (c.1), considerá que la oxidación involucra **el doble de electrones** que la reducción. **Resolvé a continuación**.

Concentración de carbono orgánico (método 1) = \_\_\_\_\_ mg (C) · L<sup>-1</sup>

- El análisis de **carbono orgánico** empleando el **método 2** arrojó el resultado del ítem (d). Si no pudiste resolver este ítem, considerá que se recolectaron  $5,34 \times 10^{-4}$  moles de CO<sub>2</sub> provenientes de los **3 L** de agua de mar. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.



La diferencia obtenida entre los dos métodos de determinación de carbono orgánico soluble se debe a que **no todo el carbono orgánico soluble puede oxidarse** con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

(f) Calcular el porcentaje del carbono orgánico soluble que **no es oxidable**. Expresá tu resultado con una cifra decimal. Si no pudiste resolver el ítem (e), considerá **2 mg (C) · L<sup>-1</sup>** para el **método 1** y **3 mg (C) · L<sup>-1</sup>** para el **método 2**. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

Porcentaje de carbono orgánico no oxidable = \_\_\_\_\_ %

### **Ejercicio 2: Calorimetría (25 Puntos)**

El primer paso del método 2 de determinación de carbono orgánico soluble consiste en la evaporación del agua para “secar” el carbono.

(a) Calcular la cantidad de calor, que se debe entregar a la muestra de **3 L** de agua de mar para **evaporar completamente el H<sub>2</sub>O**. Expresá tu resultado en **J**, sin cifras decimales. Considerá que **el volumen de agua es el volumen total** de la muestra, y que se encuentra **inicialmente a 25 °C**.

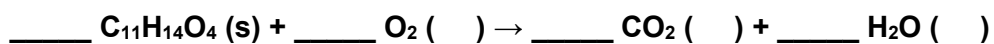
**Datos del H<sub>2</sub>O:**  $\rho = 1,03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $C_p = 75,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H^\circ_{\text{VAP}} = 40,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Q = \_\_\_\_\_ J

Una vez eliminada el agua, se procede a la combustión del carbono orgánico soluble “seco”. Para simplificar, consideraremos que el único compuesto presente en la muestra es el *alcohol sinapílico* ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ), uno de los componentes principales de la *lignina* que constituye el carbono orgánico soluble.



(b) Completar los coeficientes estequiométricos de la siguiente ecuación que corresponde a la **combustión del alcohol sinapílico a 25 °C**. Indicá “0” si la especie no aparece, “1” si el coeficiente estequiométrico es 1, “2” si el coeficiente estequiométrico es 2, etc. No olvides incluir los **estados de agregación**.



(c) Calcular la entalpía de combustión estándar a 25 °C del  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  a partir de los datos proporcionados a continuación. Expresá tu resultado en **kJ**, sin cifras decimales. Si no pudiste resolver el ítem (b), considerá que los **coeficientes estequiométricos** son: **2, 30, 22, 14** (en ese orden).

Datos de entalpías de formación estándar a 25 °C:

$$\Delta H^\circ_f(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4) = -1153 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{COMB}}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



(d) Calcular el calor liberado por la combustión de los 47,6 mg de  $C_{11}H_{14}O_4$  presentes en la muestra de 3 L de agua de mar. Expresá tu resultado en J, sin cifras decimales. Si no pudiste resolver el ítem (c), considerá  $\Delta H^\circ_{\text{COMB}}(C_{11}H_{14}O_4) = -5000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Q = \_\_\_\_\_ J

(e) Teniendo en cuenta que se utiliza la cantidad exacta de  $O_2$  necesaria para combustionar todo el  $C_{11}H_{14}O_4$ , que la temperatura inicial es 25 °C, que la temperatura final es 239 °C, y que el proceso se lleva a cabo en un recipiente de capacidad calorífica  $C_k = 5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , indicar cuáles de los siguientes procesos influyen en la temperatura final (marcá con una X las opciones que consideres correctas). Para los procesos seleccionados, indicar si absorbe (A) o libera (L) calor:

	¿Influye? (X)	A / L
Combustión del $C_{11}H_{14}O_4$		
Calentamiento del $C_{11}H_{14}O_4$		
Calentamiento del $O_2$		
Calentamiento del $CO_2$		
Calentamiento del $H_2O$		
Vaporización del $O_2$		
Vaporización del $CO_2$		
Vaporización del $H_2O$		

(f) Indicar si la temperatura final alcanzada hubiese sido mayor (+), menor (-), o igual (=) para cada una de las situaciones hipotéticas siguientes (considerá cada una de ellas individualmente):

La muestra presentase sal luego de la evaporación del agua.	
La muestra presentase otros compuestos de carbono orgánico soluble combustibles, además de los 47,6 mg de $C_{11}H_{14}O_4$ .	
Hubiese exceso de $O_2$ durante la combustión.	
La combustión fuese incompleta.	
El recipiente no fuese perfectamente aislante.	
La capacidad calorífica del recipiente fuese nula ( $C_k = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).	



**Ejercicio 3: Gases en el agua de mar (25 Puntos)**

En el agua de mar también se encuentran gases disueltos. La solubilidad de un gas en un líquido está dada por la *ecuación de Henry*:

$$C_m = p \times K_H$$

En esta ecuación,  $C_m$  es la concentración molar del gas en la solución,  $p$  es la presión parcial del mismo gas en contacto con el líquido, y  $K_H$  es la *constante de Henry*, que depende de la identidad del gas, del solvente, y de la temperatura.

(a) Calcular la solubilidad del oxígeno en agua pura a 25 °C y  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ . Expresá tu resultado en  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  con una cifra decimal. **Dato:**  $K_H(\text{O}_2 \text{ en agua a } 25 \text{ °C}) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$

Solubilidad del  $\text{O}_2 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

La solubilidad de un gas en un líquido depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares entre las moléculas de gas y las moléculas de solvente: cuanto más intensas son las interacciones, mayor es la solubilidad.

(b) Ordenar según la **solubilidad** esperada en base a las **interacciones** con las moléculas de agua los siguientes gases presentes en la atmósfera:  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$ . Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente los resultados** a la tabla.

Menor solubilidad	→	Mayor solubilidad



(c) En realidad, la presión parcial de cada uno de estos gases en la atmósfera no es 1 atm. Calcular las **solubilidades reales** de estos cuatro componentes del aire en base a la información de la página siguiente. Ordenar los gases según el resultado obtenido expresado en **M**. Considerá que la presión atmosférica es **1 atm**. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente los resultados** a la tabla.

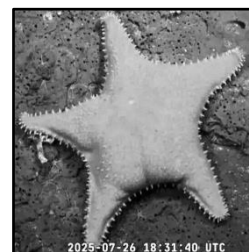
	Menor solub.	—————→		Mayor solub.
Gas				
Solub. (M)				

**Datos:**

	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>
K <sub>H</sub> en agua a 25 °C (M · atm <sup>-1</sup> )	6,1 × 10 <sup>-4</sup>	1,3 × 10 <sup>-3</sup>	1,4 × 10 <sup>-3</sup>	3,4 × 10 <sup>-2</sup>
Fracción molar en el aire	0,78	0,21	9,3 × 10 <sup>-3</sup>	4,0 × 10 <sup>-4</sup>

La constante de Henry para el CO<sub>2</sub> es mucho más elevada que lo esperado en base a las interacciones intermoleculares. Esto se debe a que, a diferencia de los otros tres gases, **el CO<sub>2</sub> reacciona con el agua**, formando especies que contienen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, como vimos en el primer ejercicio. Al reaccionar, el CO<sub>2</sub> disuelto se consume, por lo que debe disolverse más cantidad para mantener la relación dada por la ecuación de Henry.

El CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> resulta esencial para los ecosistemas marinos, ya que se encuentra presente como carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) en los corales y caparazones de algunos crustáceos y moluscos bivalvos (aunque no en la famosa estrella de mar de la foto). La reciente **acidificación de los océanos** debido a las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub>, que es absorbido en su mayoría por los océanos, representa un problema, ya que altera el balance de estas especies.



(d.1) Sabiendo que se comporta como un **ácido monoprotico** frente al agua, escribir una ecuación química que represente la reacción del **CO<sub>2</sub>** para formar el anión **carbonato ácido**. No olvides incluir los **estados de agregación**.

El CaCO<sub>3</sub> es una sal muy poco soluble en agua en condiciones normales; sin embargo, la disminución del pH aumenta su solubilidad, ya que el **H<sup>+</sup>** reacciona con el **CaCO<sub>3</sub>** para formar bicarbonato de



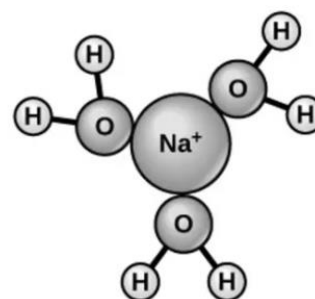
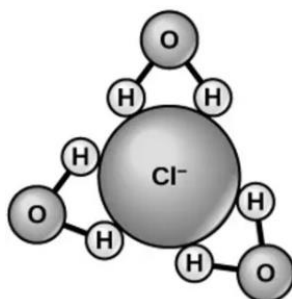
calcio, que es soluble en agua. En otras palabras, el medio ácido disuelve los corales y caparazones de los organismos marinos.

(d.2) Escribir una ecuación química que represente la reacción del  $\text{CaCO}_3$  con ácido para formar **carbonato ácido de calcio disuelto**. No olvides incluir los **estados de agregación**.

La solubilidad de un gas en agua depende, además de su identidad, de la temperatura y de su presión parcial, de la **concentración de electrolito**. En soluciones de electrolitos la solubilidad es menor que en agua pura. Esto se debe a las interacciones de los iones con las moléculas de agua. Este efecto se conoce como *salting-out*.

(e) Completar la siguiente tabla indicando si las **interacciones** indicadas son **atractivas** (es decir, los iones/moléculas se atraen) o **repulsivas** (es decir, los iones/moléculas se repelen). Colocar en el recuadro “A” para las atractivas y “R” para las repulsivas. En la figura se muestran las interacciones  $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  que debés tener en cuenta.

Interacción	A/R
$\text{Na}^+ - \text{Na}^+$	
$\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$	
$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$	
$\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$	



Para el  $\text{O}_2$ , la dependencia de su solubilidad con la concentración de sal está dada por:

$$\log C_m = \log C_m^\circ - \frac{1}{2} \times \sum (C_i \times Z_i^2 \times H_i)$$

En esta ecuación,  $C_m$  es la concentración molar del gas en la solución de electrolito y  $C_m^\circ$  es la concentración molar del gas en ausencia de electrolito. El último término de la ecuación,  $\sum (C_i \times Z_i^2 \times H_i)$ , significa que hay que sumar, para todos los iones que conforman la solución, el producto de: su concentración molar ( $C_i$ ), el valor absoluto de su carga al cuadrado ( $Z_i^2$ ) y una constante específica de cada ion ( $H_i$ ), cuyos valores figuran en la tabla de la página siguiente.



Por ejemplo, para una solución 0,5 M de  $\text{CoBr}_2$ , el cálculo es:

$$(0,5 \text{ M} \times (2)^2 \times H_{\text{Co}}) + (1,0 \text{ M} \times (1)^2 \times H_{\text{Br}})$$

(f) Calcular la solubilidad del  $\text{O}_2$  en el agua de mar. La concentración de los iones mayoritarios se muestra en la tabla a continuación. Expresá tu resultado en **M**. Si no pudiste resolver el ítem (b), considerá que la solubilidad del  $\text{O}_2$  en agua pura es  $3,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

**Datos:**

	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$
$\text{C}_i \text{ (M)}$	0,560	0,481	0,0541	0,0289	0,0106	0,0105
$\text{H}_i \text{ (M}^{-1}\text{)}$	3,00	-1,27	-0,76	4,35	-1,22	-2,33

Solubilidad del  $\text{O}_2$  en agua de mar = \_\_\_\_\_ M



**Ejercicio 4: Conductividad y desalinización (25 Puntos)**

Durante la transmisión en vivo de la expedición del CONICET, pudimos ver datos como los que muestra la figura. La salinidad del agua de mar se expresa en *unidades prácticas de salinidad*, o **PSU**, la cual se refiere a la **masa de sal** (expresada en **gramos**) disuelta en **1 kg** de agua de mar.

(a) Considerando que una muestra de agua de mar presenta una salinidad de **34,8 PSU** y una densidad de **1,03 g · mL<sup>-1</sup>**, calcular la concentración molar del soluto, suponiendo que se trata de **NaCl**. Expresá tu resultado con tres cifras decimales.

HEADING	328 °
DEPTH	2576 m
TEMP.	2.07 °C
SALINITY	34.8 PSU
O2 CON.	206 µM
O2 SAT.	60.6 %

Concentración de NaCl = \_\_\_\_\_ M

La **conductividad** se refiere a la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica. En el caso de las soluciones acuosas de electrolitos, la conductividad de la solución se debe al movimiento de sus iones bajo la acción de un campo eléctrico, dependiendo de la intensidad con la que son atraídos a los polos y su concentración.

(b) Para soluciones acuosas de igual concentración de los distintos electrolitos, indicá aquella que creas que presentará **mayor conductividad** y cuál **menor conductividad**. Indicá además cuál presentará el **mayor valor de pH** y cuál el **menor valor de pH**. Marcá con una X las opciones que consideres correctas en la tabla de la página siguiente.



	Mayor conductividad	Menor conductividad	Mayor pH	Menor pH
NaCl				
MgCl <sub>2</sub>				
FeCl <sub>3</sub>				
NaOH				
HCl				
HF (pK <sub>a</sub> = 3,17)				

La conductividad de una solución acuosa se representa con el símbolo  $\kappa$ , y se determina experimentalmente mediante un dispositivo denominado *conductímetro*. Las **unidades** de la conductividad son “**siemens (S)**” · **distancia**<sup>-1</sup>; sin embargo, a menudo se utiliza el “micro siemens ( $\mu\text{S}$ )”, que es la millonésima parte de un siemens. Por ejemplo, el agua pura tiene una conductividad de  $5,50 \times 10^{-2} \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  (es decir,  $5,50 \times 10^{-2} \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 5,50 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) a 25 °C.

Para un determinado soluto, la conductividad de la solución que lo contiene depende principalmente de su concentración y de la temperatura. Se define la **conductividad molar**, representada por el símbolo  $\Lambda_m$ , que corresponde a la **conductividad de un mol de electrolito** a una determinada temperatura:

$$\Lambda_m = \kappa \times C_m^{-1}$$

En esta ecuación,  $\kappa$  es la conductividad y  $C_m$  es la concentración molar del soluto. Las unidades de la conductividad molar son  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

(c) Calcular la conductividad molar de la muestra de agua de mar, sabiendo que la conductividad determinada experimentalmente fue  $\kappa = 3,35 \times 10^4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Expresá tu resultado en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  con una cifra decimal. Si no pudiste resolver el ítem (a), considerá  $C_m = 0,600 \text{M}$ .

Conductividad molar del agua de mar ( $\Lambda_m$ ) = \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$



Desde el punto de vista teórico, las conductividades molares para distintos electrolitos pueden calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\Lambda_m = \nu_{\text{catión}} \times \lambda_{\text{catión}} + \nu_{\text{anión}} \times \lambda_{\text{anión}}$$

En esta ecuación  $\lambda$  representa la conductividad molar de cada uno de los iones por separado, y  $\nu$  representa el subíndice (**con signo positivo**) de cada uno de los iones en la fórmula química del electrolito. En otras palabras, lo que indica esta ecuación es que puede pensarse que la conductividad molar del electrolito recibe un aporte debido a la conductividad del catión y otro debido a la conductividad del anión, y que ambos pueden calcularse por separado, y sumarse.

(d) Sabiendo que las conductividades molares en agua a 25 °C del catión y del anión son  $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\lambda(\text{Cl}^-) = 76,3 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcular la conductividad molar ( $\Lambda_m$ ) para el NaCl. Expresá tu resultado en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  con una cifra decimal. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

Conductividad molar del NaCl ( $\Lambda_m$ ) = \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La diferencia en los resultados obtenidos entre la determinación experimental (ítem (c)) y el cálculo teórico (ítem (d)) se debe a que el segundo no contempla la forma en que las interacciones entre los iones afectan la conductividad, lo cual es particularmente importante a concentraciones elevadas, como la del agua de mar.

La conductividad molar es importante ya que permite comparar soluciones de distintos electrolitos mediante un cálculo sencillo.

(e) Sabiendo que las conductividades molares en agua a 25 °C del catión y del anión son  $\lambda(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  y  $\lambda(\text{SO}_4^{2-}) = 80,0 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , calcular la conductividad molar ( $\Lambda_m$ ) para el NaSO<sub>4</sub>, otro componente importante del agua de mar. Expresá tu resultado en  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  con una cifra decimal. Resolvé en tus hojas borrador y **transcribí solamente el resultado**.

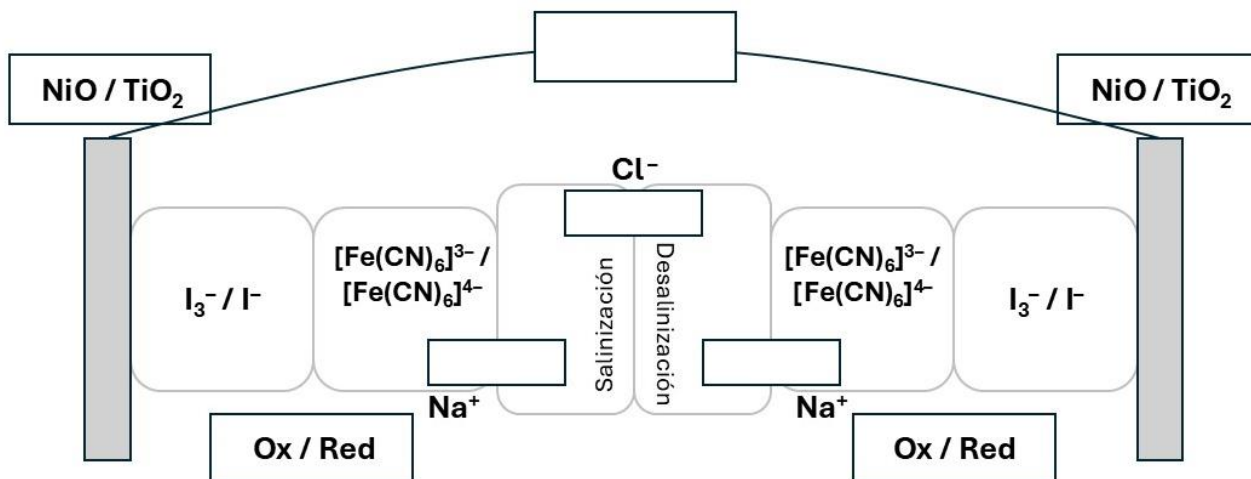
Conductividad molar del NaSO<sub>4</sub> ( $\Lambda_m$ ) = \_\_\_\_\_  $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

En los últimos años se ha puesto especial interés en el agua de mar como fuente de agua potable, ante la demanda creciente debida a la contaminación y al crecimiento de la población mundial. Sin embargo, la mayoría de los métodos de **desalinización** consumen mucha electricidad, y algunos generan CO<sub>2</sub>, agravando la crisis climática.

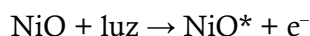
En un trabajo científico del año 2023, investigadores chinos idearon un método de desalinización basado en la energía solar. El dispositivo creado consiste en una celda electroquímica con un **ánodo de TiO<sub>2</sub>**, un **cátodo de NiO**, y una *unidad de desalinización por flujo redox* entre ambos electrodos. A



continuación se muestra un esquema (que deberás completar más adelante en base a la información proporcionada):



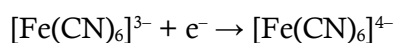
Los electrodos son *fotoelectrodos*, debido a que tienen la capacidad de generar una corriente de electrones a partir de la luz, sin necesidad de utilizar una fuente externa. El proceso se basa en una **cadena de reacciones redox** en la que los electrones se transfieren **de un par redox al siguiente**. En el **fotocátodo** de NiO, el inicio del proceso puede representarse de la siguiente manera:



En esta ecuación, NiO\* se refiere a una unidad del fotocátodo que ha cedido un electrón. Estos electrones no circulan por el circuito externo, sino que son transferidos al par redox siguiente, formado por las especies I<sub>3</sub><sup>-</sup> y I<sup>-</sup> (representadas en el esquema anterior).

(f) Escribir una hemiecuación química que represente la **absorción de electrones** por parte del par redox I<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sup>-</sup>. No incluyas los estados de agregación.

Finalmente, los electrones se transfieren a la siguiente especie:



De esta manera, se “recicla” la capacidad del par I<sub>3</sub><sup>-</sup> / I<sup>-</sup> para absorber, y posteriormente transferir, más electrones.

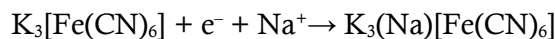


(g) Indicar los estados de oxidación del Fe en los compuestos anteriores. No olvides incluir el **signo** (+ o – según corresponda). **Dato:** el HCN es un ácido monoprótico débil.

Estado de oxidación del Fe en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ : \_\_\_\_\_

Estado de oxidación del Fe en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : \_\_\_\_\_

La clave del método de desalinización radica en que esta última hemiecuación, si se tienen en cuenta los contraiones, puede representarse de la siguiente manera:



Por lo que, en resumen, todo el proceso que describimos consume  $\text{Na}^+$  del **lado cátodico** del dispositivo, generando una **deficiencia de este ion y de cargas positivas** en la cámara que contiene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  del lado del cátodo.

En el **fotoánodo** de  $\text{TiO}_2$  también se generan electrones por acción de la luz, que circulan por el **circuito externo** hacia el fotocátodo. El resto de los procesos ocurren en el sentido inverso al que describimos, por lo que en la cámara que contiene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  del **lado anódico** del se acumula  $\text{Na}^+$ , generándose un **exceso de este ion y de cargas positivas**.

(h) Escribir una ecuación química que represente lo que ocurre en la cámara que contiene  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  del **lado anódico** del dispositivo, incluyendo los **contraiones**. No incluyas los estados de agregación.

Como se observa en el esquema, en el centro del dispositivo existe una cámara en la que ocurre la **desalinización**, por la que circula el **agua de mar**, y otra cámara por la que circula agua que, como resultado del proceso, **aumenta su concentración de sales** (este agua se desecha). Ambas cámaras están separadas por una membrana que permite la **migración de iones  $\text{Cl}^-$**  entre ellas. Por otro lado, estas dos cámaras se encuentran separadas de las cámaras que contienen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  por una membrana que permite la **migración de iones  $\text{Na}^+$** . Como resultado de la acumulación y deficiencia de iones  $\text{Na}^+$  que describimos anteriormente, se produce una **migración de iones** entre estas cámaras para compensar el exceso o deficiencia de carga, según corresponda.

(i) En base a toda la información proporcionada, completar el esquema de la página 16. Para ambos electrodos, marcar con un círculo si corresponde a la **oxidación (Ox)** o la **reducción (Red)**, y de qué



**material** está formado cada uno (**NiO** o **TiO<sub>2</sub>**). Indicar con una flecha hacia la derecha o hacia la izquierda en qué sentido circulan los **electrones** por el circuito externo. Indicar con una flecha hacia la derecha o hacia la izquierda en qué sentido circulan los **iones** indicados.

Para poner a prueba el funcionamiento del dispositivo de desalinización, se desalinizó una muestra de agua de mar, y se determinó su conductividad antes y después del proceso. Supondremos nuevamente que el agua de mar es una solución de **NaCl**. La relación entre la conductividad ( $\kappa$ ) y la concentración molar ( $C_m$ ) del NaCl está dada por la siguiente ecuación determinada experimentalmente:

$$\kappa = 80,96 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1} \times C_m$$

En esta ecuación, las unidades de  $C_m$  son **M** y las unidades de  $\kappa$  son **mS · cm<sup>-1</sup>**.

(j) El dispositivo funcionó durante **300 minutos**, registrándose una corriente de **5,53 mA**. La conductividad de la muestra de agua de mar antes del tratamiento fue de **54,6 mS · cm<sup>-1</sup>**, y se alcanzó al final del tratamiento una conductividad de **1,5 mS · cm<sup>-1</sup>** (que es un valor que se considera aceptable para el agua de consumo). Sabiendo que se logró eliminar el **97,3 %** de la sal, calcular qué **volumen** de agua de mar pudo tratarse en estas condiciones. Expresá tu resultado en **mL** con dos cifras decimales.

Volumen de agua de mar : \_\_\_\_\_ mL