



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.

Nota Inicial: El eje temático del examen está centrado en los **compuestos sólidos**. A lo largo de los distintos ejercicios, exploraremos tanto la estructura microscópica de diversos tipos de sólidos — desde metales hasta compuestos iónicos — así como también sus propiedades, estabilidad y aplicaciones. Si bien puedes resolver los ejercicios en el orden que prefieras, ten presente que el examen busca **construir una historia**, de modo que al finalizarlo sientas que **aprendiste algo nuevo**. Por ello, te recomendamos resolver los ejercicios en el orden propuesto. Los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1: Sólidos elementales (27 puntos)

El **estado sólido de la materia** se caracteriza macroscópicamente por poseer **masa, volumen y forma bien definidos**. Desde un punto de vista microscópico, podemos identificar un sólido al observar que los elementos que lo componen — átomos, iones o moléculas— tienen **restringida su libertad traslacional**; es decir, su posición se mantiene, en promedio, **fija en el tiempo**.

Entre los compuestos sólidos, cobran especial interés los **sólidos cristalinos**, los cuales se distinguen por presentar un **orden periódico y no aleatorio** en la disposición de sus componentes. La **red cristalina** (es decir, la totalidad del cristal) puede construirse mediante la repetición de pequeñas unidades estructurales llamadas **celdas unidad**, todas **idénticas entre sí**.

Comencemos con un sistema sencillo: **una cadena lineal infinita de átomos de hidrógeno** separados entre sí por una distancia a (ver Figura 1). La **celda unidad**, delimitada en la figura, puede generar el sistema infinito por repetición a lo largo del eje X . La separación entre los átomos de hidrógeno, cuyo valor es a , define el **tamaño característico de la celda unidad**, al que denominaremos **parámetro de red**.

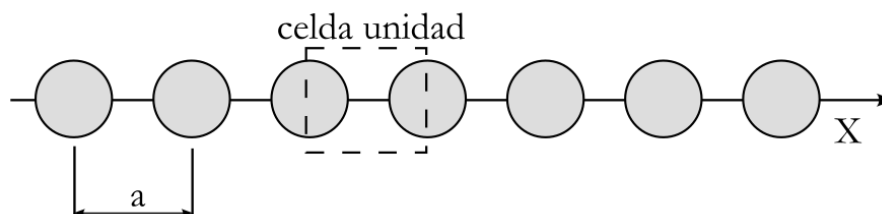


Figura 1. Esquematización de un arreglo periódico monodimensional (1D) de átomos de H, indicando la separación entre los átomos (parámetro de red, “ a ”) y una celda unidad con la que puede construirse la estructura.



Es importante notar que la **celda unidad no es única**. Para un mismo sistema, pueden definirse **distintas celdas unidad**, siempre que, mediante su **repetición**, se reproduzca el sistema periódico completo, como se muestra a continuación:

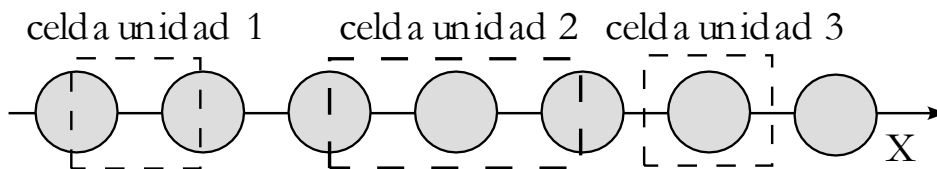


Figura 2. Esquematación de una colección de diferentes celdas unidades válidas para describir el arreglo periódico 1D presentado.

Las **diferentes celdas** pueden contener **distintas cantidades de átomos**. Por ejemplo:

- La **celda unidad 1** contiene **un átomo en total** (dos medios átomos dentro).
- La **celda unidad 2** contiene **dos átomos en total** (un átomo completo más dos mitades).
- La **celda unidad 3** contiene **un átomo en total** (un átomo completo dentro).

Es importante notar que **aumentar el tamaño de la celda unidad implica incrementar la cantidad de átomos que contiene**, así como también su **parámetro de red**. En los ejemplos que estamos analizando, las celdas que contienen un átomo en total poseen un **largo característico “a”**, mientras que la celda que contiene **dos átomos** (la más grande) tiene el **doble del largo característico**, es decir, **“2a”**.

Al pasar a **dos dimensiones**, debemos incorporar a nuestra descripción de la red cristalina 2 nuevas variables: un **segundo parámetro de red “b”**, y el **ángulo α** comprendido entre los ejes de los parámetros “a” y “b”. Dependiendo del **ángulo α** y de la **relación de longitudes** entre a y b , pueden generarse **distintos tipos de redes cristalinas bidimensionales**.

El sistema 2D más sencillo es el **arreglo periódico bidimensional cuadrado**:

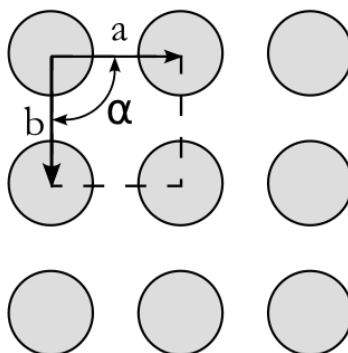


Figura 3. Representación esquemática del empaquetamiento 2D cuadrado.

Este tipo de arreglo se denomina **“cuadrado”** porque ambos parámetros de red son iguales ($a = b$) y, además, la **celda unidad presenta ángulos internos de 90°**.

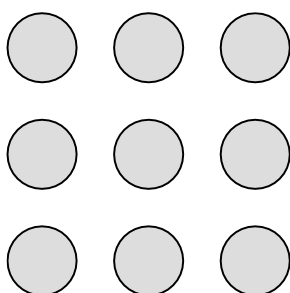


(a) ¿Cuántos átomos posee en su interior la **celda unidad cuadrada** dibujada en la figura anterior?

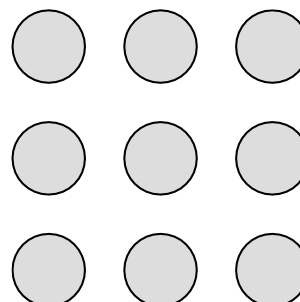
EN LA CELDA DE LA FIGURA 3 HAY _____ ÁTOMOS

(b) **Dibuja una celda unidad diferente** para el mismo sistema periódico de la figura anterior, que contenga la cantidad de átomos solicitada:

i. 2 átomos.



ii. 4 átomos



Es importante tener en cuenta que los **sistemas bidimensionales** pueden formar **arreglos periódicos más complejos**, como los que se presentan en el siguiente ítem.

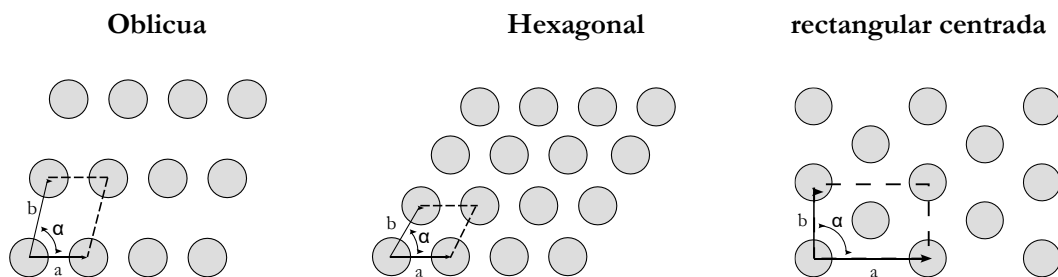


Figura 4. Representación esquemática de algunos empaquetamientos 2D típicos.

Los **materiales 2D** (materiales de unos pocos átomos de espesor, incluso hasta 1 sólo!) pueden ser descritos bajo el formalismo de **estructuras cristalinas 2D** que acabamos de estudiar. Este tipo de materiales están siendo ampliamente estudiados en este último tiempo debido a las propiedades emergentes que presentan. Entre ellos, dos de los más explorados son el **grafeno** y el **fosforeno**, compuestos únicamente por carbono y fósforo, respectivamente.

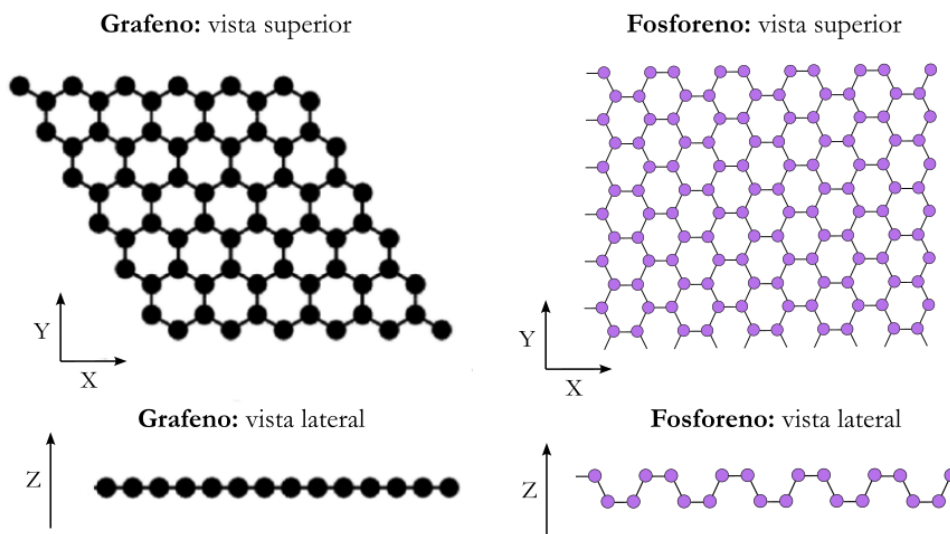


Figura 5. Vista superior y lateral del grafeno y el fosforeno. Tener en cuenta que estas láminas son infinitas; lo que se muestra es una sección representativa del sistema periódico 2D.

(c) **Determina el número y tipo de enlaces** establecidos por átomo de C y P en el grafeno y en el fosforeno, respectivamente, en base a la **Teoría de Enlace de Valencia**. En caso de no presentar enlaces de un cierto tipo, escribí “0” en el número de enlaces y “NO” en la descripción.

GRAFENO:

Número de enlaces σ = _____ ; Descripción de los enlaces σ = _____

Número de enlaces π = _____ ; Descripción de los enlaces π = _____

FOSFORENO:

Número de enlaces σ = _____ ; Descripción de los enlaces σ = _____

Número de enlaces π = _____ ; Descripción de los enlaces π = _____

No obstante, la mayoría de los **sólidos cristalinos** son **tridimensionales**. Los más sencillos de describir estructuralmente suelen ser los **metales**. Un metal puede considerarse como un **arreglo cristalino de átomos**, en el cual los **electrones de valencia** de cada uno de ellos se encuentran **totalmente deslocalizados a lo largo del cristal**.

Los arreglos periódicos tridimensionales pueden concebirse como **apilamientos de láminas bidimensionales periódicas**; es decir, al superponer sucesivamente estructuras 2D, obtenemos un sistema 3D.

Por motivos de simplicidad, restringiremos nuestro análisis a dos tipos principales de láminas 2D, que utilizaremos como base para construir sólidos tridimensionales: las **láminas cuadradas** (izquierda en la figura) y las **láminas hexagonales** (derecha en la figura).



Lámina cuadrada

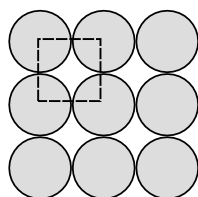


Lámina hexagonal

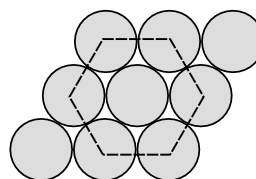


Figura 6. Esquematización de los empaquetamientos 2D cuadrado (izquierda) y hexagonal (derecha).

Se define el “**número de coordinación**” (NC) de una estructura como la **cantidad de primeros vecinos** (es decir, los más próximos) que tiene cada átomo en un sistema dado. A modo de ejemplo, para la cadena infinita unidimensional (1D) de átomos de hidrógeno con la que iniciamos el ejercicio (ver Figura 1), el número de coordinación es $NC = 2$.

(d) **Determina el NC** de los átomos en las estructuras bidimensionales de **lámina cuadrada** y **lámina hexagonal**.

EN LA LAMINA CUADRADA, EL NC ES _____

EN LA LAMINA HEXAGONAL, EL NC ES _____

En los sistemas reales, las **fases sólidas** tienden a **estabilizarse** adoptando estructuras cristalinas que **maximizan las interacciones** entre átomos. Por este motivo, **la mayoría de los metales** presentan estructuras derivadas de apilamientos de **láminas hexagonales**.

Las **láminas 2D** que vimos previamente van **apilándose una sobre otra** para lograr finalmente la **estructura 3D**. La estructura más sencilla 3D a formar, es la estructura **Cúbica Simple (CS)**, que se construye **apilando láminas 2D cuadradas** con la misma disposición, una encima de la otra, como se muestra en la figura a continuación.

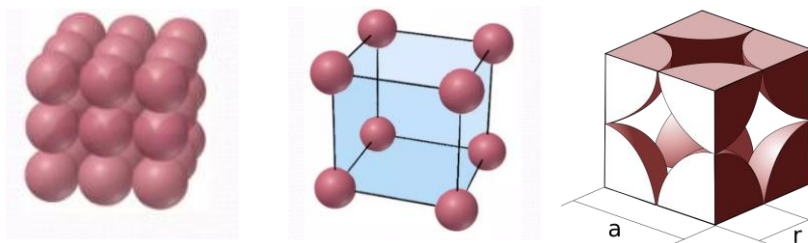


Figura 7. Representación del empaquetamiento cúbico simple (CS). A la izquierda se observa el arreglo tridimensional del empaquetamiento; en el centro, la celda unitaria con los átomos en los vértices; y a la derecha, la relación geométrica entre el parámetro de red (“a”) y el radio atómico (“r”). **Importante:** En la representación central, los átomos se muestran separados por motivos pedagógicos, aunque en la estructura real están en contacto a lo largo de las aristas, como se muestra a la derecha.



Como se observa con mayor claridad en la tercera visualización, cada esfera de radio “r” ubicada en un vértice de la celda unidad cúbica de lado “a”, contribuye con $\frac{1}{8}$ de átomo al conteo total. De ese modo, en la estructura **cúbica simple (CS)** hay, en total, **1 átomo por celda unidad** (8 vértices del cubo $\times \frac{1}{8}$ de esfera por vértice).

- (e) Teniendo en cuenta que **a lo largo de la arista del cubo las esferas están en contacto**, que el **volumen de la celda unidad** se calcula como $V_{\text{celda}} = a^3$, y que el **volumen de una esfera** de radio r es $V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3}\pi \cdot r^3$, calcula el **porcentaje de espacio ocupado** en la **celda cúbica simple**.

Ayuda: El porcentaje de espacio ocupado se calcula según:

$$\%_{\text{ocupado}} = \frac{V_{\text{ocupado por esferas}}}{V_{\text{celda}}} \cdot 100\%$$

%OCUPADO = _____

La **densidad** de un material es una **magnitud intensiva**, por lo que su valor es independiente de la cantidad de sustancia considerada. En consecuencia, puede determinarse tanto para una masa macroscópica del material como para una porción representativa del mismo, por ejemplo, una **celda unidad**, y arrojar el mismo resultado.

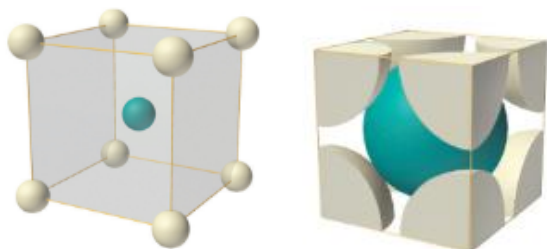
- (f) La variedad alotrópica α del **polonio** cristaliza en una **estructura cúbica simple (CS)**. Sabiendo que $r(\text{Po}) = 1,68$ Å, **estima la densidad de este metal** a partir del análisis de la celda unidad. ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$; $1 \text{ m} = 100 \text{ cm}$). Recordá que $V_{\text{celda}} = a^3$ y que, en una celda **cúbica simple**, hay **un átomo en total** dentro de la celda unidad.



DENSIDAD DEL Po = _____ g.cm⁻³

Otros arreglos tridimensionales de gran importancia son el **cúbico centrado en el cuerpo (BCC)** y el **cúbico centrado en las caras (FCC)**. El primero se obtiene mediante el **apilamiento alternado de láminas bidimensionales cuadradas**, mientras que el segundo se construye a partir del **apilamiento de láminas bidimensionales hexagonales**, dando lugar a una estructura más compacta.

Cúbico centrado en el cuerpo (BCC)



Cúbico centrado en las caras (FCC)

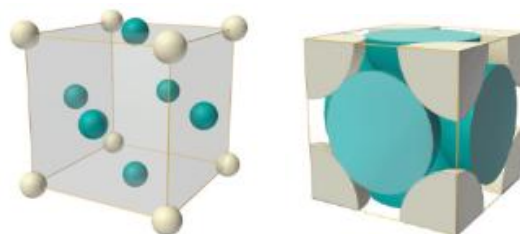


Figura 8. Representaciones de las celdas unidad de los empaquetamientos BCC (izquierda) y FCC (derecha). En las primeras imágenes de cada empaquetamiento, los átomos se muestran reducidos en tamaño por motivos pedagógicos; las segundas reflejan los contactos reales entre ellos.

(g) ¿Cuántos átomos contiene en su interior las celdas unidades BCC y FCC?

CELDA BCC: _____ ÁTOMOS

CELDA FCC: _____ ÁTOMOS



(h) La **celda unidad BCC** presenta un **porcentaje de espacio ocupado del 68 %**, mientras que la **celda unidad FCC** alcanza aproximadamente un **74 %**. ¿A qué crees que se debe esta diferencia? **Marca con una cruz (X)** la respuesta que consideres **correcta**.

- i. Las láminas hexagonales que originan la estructura FCC presentan un empaquetamiento más compacto en el plano, lo que se traduce en una mayor eficiencia de apilamiento tridimensional.
- ii. En la estructura FCC, los átomos están más separados entre sí debido al apilamiento de láminas hexagonales, lo que aumenta el espacio vacío en el cristal.
- iii. La estructura BCC contiene más átomos por celda unidad, lo que explica su mayor porcentaje de ocupación.
- iv. En la estructura BCC, los átomos del plano central rellenan mejor los huecos entre las capas, lo que incrementa la densidad de empaquetamiento.

Una característica muy importante de los **arreglos tridimensionales** es el análisis de los **“espacios vacíos”** o **huecos** que deja la estructura, ya que, como veremos más adelante, estos pueden ser **ocupados por átomos más pequeños**. Como ejemplo, nos centraremos en los huecos presentes en la **estructura FCC**, que se generan al **apilar de forma alternada capas bidimensionales hexagonales**, tal como se muestra a continuación.

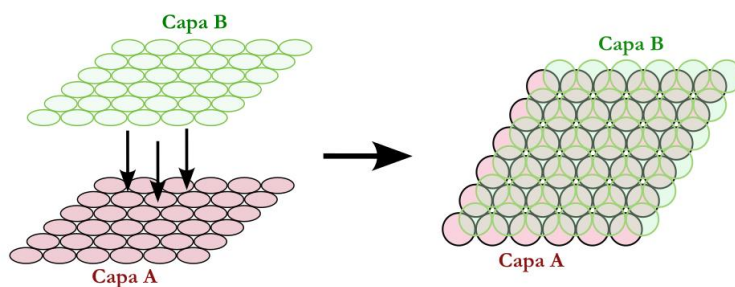


Figura 9. Esquema de apilamiento de dos capas 2D hexagonales una encima de la otra de manera alternada.

Si se observa el **reducido espacio vacío** que queda entre las capas apiladas y se imagina que en él se colocara un **átomo pequeño**, se encuentra que existen **dos tipos de entornos posibles**: uno con **número de coordinación (NC) = 4**, correspondiente a los **huecos tetraédricos (Td)**, y otro con **NC = 6**, correspondiente a los **huecos octaédricos (Oh)**.



Figura 10. Formación de huecos tetraédricos y octaédricos en la estructura FCC.



Extrapolando la existencia de estos huecos de diferente simetría a la **estructura 3D de la FCC**, los mismos quedan localizados en las posiciones que se muestran la siguiente figura:

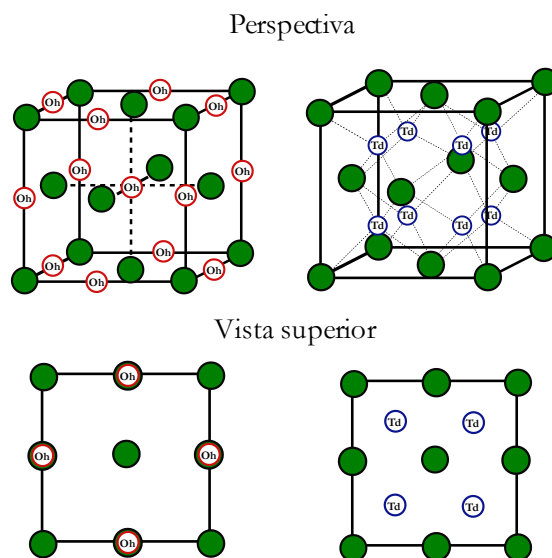


Figura 11. Esquematización del empaquetamiento FCC mostrando las localizaciones de los huecos octaédricos (izquierda) y tetraédricos (derecha).

- (i) Si se colocaran átomos pequeños que pudieran ubicarse en los **huecos tetraédricos**, ¿cuántos átomos adicionales habría en la **celda unidad FCC** al ocupar el **100 % de estos huecos**?

ÁTOMOS TOTALES EN HUECOS Td EN CELDA FCC: _____

- (j) Si se colocaran átomos pequeños que pudieran ubicarse en los **huecos octaédricos**, ¿cuántos átomos adicionales habría en la **celda unidad FCC** al ocupar el **100 % de estos huecos**?

ÁTOMOS TOTALES EN HUECOS Oh EN CELDA FCC: _____

Los metales se caracterizan por ser maleables y dúctiles. Estas propiedades, en determinadas circunstancias, resultan deseables, por ejemplo, en la confección de joyería. No obstante, para ciertas aplicaciones, estas mismas propiedades pueden ser perjudiciales. Cuando se busca **aumentar la rigidez y la resistencia** de un metal, una estrategia posible es **combinarlo con un no metal**. El caso más conocido es la **aleación del hierro (Fe) con carbono (C)**, que da origen a los **aceros**, materiales notablemente resistentes. En estos compuestos, los **átomos de carbono se alojan en los huecos** de la red metálica, modificando así sus **propiedades químicas y mecánicas**.



(k) ¿A qué creés que se debe la **mayor resistencia del acero** en comparación con el hierro puro? **Marca con una cruz**

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

- i.* A que los átomos de carbono ocupan los huecos intersticiales del retículo metálico, dificultando el deslizamiento de los planos atómicos y haciendo el material más rígido.
- ii.* A que los átomos de carbono interactúan químicamente con el hierro para formar enlaces localizados que refuerzan la estructura.
- iii.* A que el carbono actúa como lubricante, facilitando el movimiento de las capas y reduciendo la posibilidad de fractura.
- iv.* A que los átomos de carbono reemplazan parcialmente a los de hierro en la red metálica, generando enlaces metálicos más fuertes.
- v.* A que la presencia de carbono aumenta la movilidad electrónica, mejorando la cohesión interna del metal.

En contraste con los metales, algunos **no metales** forman sólidos cristalinos conocidos como **sólidos covalentes de red**. En estos materiales, los átomos se enlazan con sus vecinos mediante **enlaces fuertemente covalentes**, dando lugar a **redes tridimensionales extendidas**. Debido al **carácter direccional** de estos enlaces, necesario para lograr un buen solapamiento orbital, las estructuras cristalinas resultan **más complejas** que las de los metales.

Uno de los ejemplos más conocidos es el **diamante**, un sólido extremadamente duro y de altísimo punto de fusión.

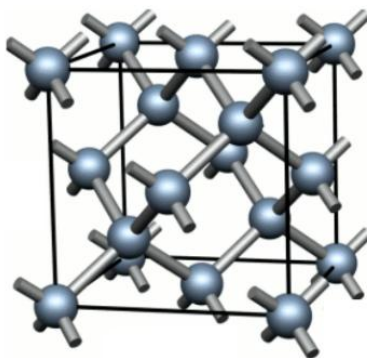


Figura 12. Representación de la estructura cristalina del diamante. En ella puede notarse el arreglo FCC de átomos de C los cuales a su vez ocupan parcialmente los huecos Td presentes.



Por otro lado, algunos elementos pueden presentar **variedades alotrópicas** con comportamientos tanto metálicos como no metálicos. Un ejemplo es el **estaño (Sn)**, que posee dos variedades alotrópicas principales:

- el **estaño gris Sn_(α)** con **estructura tipo diamante** (análoga a una FCC con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados), que es **quebradizo y opaco**.
- el **estaño blanco Sn_(β)**, con **estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC)**, que es **brillante y conductor**.

Se cree que una de las razones del fracaso de la invasión napoleónica a Rusia fue que los botones de los uniformes de los soldados estaban hechos de estaño blanco (**Sn β**).

Debido a las bajas temperaturas del invierno ruso, este se transformó en su forma gris (**Sn α**), más frágil y pulverulenta, lo que habría provocado que los botones se quebraran con facilidad, impidiendo que los soldados pudieran abrigarse adecuadamente y contribuyendo a los casos de hipotermia.

(l) **Determina la temperatura** a la cual la transición de Sn_(α) a Sn_(β) **se vuelve espontánea**. Considera que tanto $\Delta_r H^\circ$ como $\Delta_r S^\circ$ no dependen de la temperatura y que $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 4,817 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta_r G^\circ(298\text{K}) = -650 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

T transición = _____

(m) A lo largo del **bloque p**, se observa una **tendencia de los elementos a pasar de estructuras covalentes de red** (típicas de los elementos más livianos) **a arreglos metálicos basados en empaquetamientos compactos de esferas** (en los elementos más pesados). ¿A qué creés que se debe este comportamiento? **Marca con una cruz (X)** la/s opción/es que consideres **correcta/s** (¡puede ser más de una!).



- i.* Los elementos más pesados del bloque p son más electronegativos, por lo que tienden a formar enlaces covalentes más fuertes y estructuras tipo red.
- ii.* Al bajar en el grupo, la menor energía de ionización de los elementos hace que resulte más favorable formar un arreglo metálico, con electrones de valencia más deslocalizados.
- iii.* En los elementos pesados, los electrones internos blindan el núcleo, aumentando la direccionalidad de los enlaces y favoreciendo estructuras covalentes.
- iv.* Al bajar en el grupo, el solapamiento entre los átomos vecinos se debilita, por lo que las estructuras con enlaces covalentes direccionales se vuelven menos estables.
- v.* Los elementos más livianos presentan mayor radio atómico, lo que reduce el solapamiento orbital y los lleva a comportarse como metales.



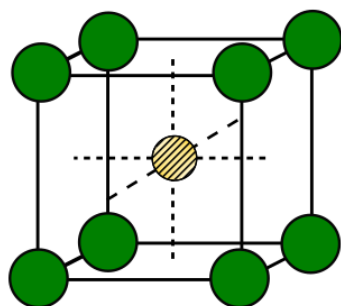
Ejercicio 2: Sólidos iónicos (27 puntos)

En este ejercicio exploraremos los **compuestos iónicos cristalinos**. Una vez más, analizaremos su **estructura** y cómo esta influye en la **estabilidad** de los compuestos.

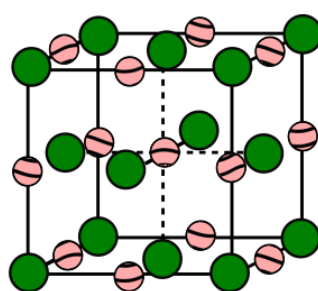
A diferencia de los **crisales metálicos** estudiados en el **Ejercicio 1**, los **crisales iónicos** están formados por **esferas de dos tipos**: los **aniones** y los **cationes**. Al igual que en los metales, puede definirse una **celda unidad**, que representa la **unidad repetitiva** a partir de la cual se genera la totalidad del cristal.

Las distintas celdas unidad pueden interpretarse del siguiente modo (ver Figura 1):

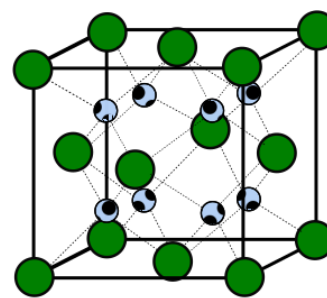
- Los **iones más voluminosos** —por lo general, los **aniones**— se **empaquetan** siguiendo alguna de las estructuras vistas anteriormente (CS, BCC, FCC, etc.).
- Los **iones más pequeños** —típicamente los **cationes**— se **alojan en los huecos** de la estructura, es decir, en los espacios vacíos que quedan tras el empaquetamiento de los aniones.



Arreglo **CS** con su
hueco **cúbico**.
NC hueco cúbico: 8



Arreglo **FCC** con sus
huecos **Oh**.
NC hueco Oh: 6



Arreglo **FCC** con sus
huecos **Td**.
NC hueco Td: 4

Figura 1. Ejemplos de empaquetamientos de sólidos cristalinos en los cuales los aniones (átomos más voluminosos) definen el empaquetamiento (CS, FCC o FCC) y los cationes pequeños se alojan en los huecos de la estructura (Td/Oh).

Es importante tener en cuenta que, **al considerar celdas unidad compuestas por esferas de distintos tipos** —unas formando el **empaquetamiento** y otras ocupando los **huecos** del mismo—, se cumplen ciertas **relaciones estequiométricas características**:

- En una **celda cúbica centrada en las caras (FCC)**, existe una **relación 1:1** entre la **cantidad de átomos que forman el empaquetamiento** y la **cantidad de átomos que pueden ubicarse en los huecos octaédricos**.
- En una **celda cúbica centrada en las caras (FCC)**, la **relación es 1:2** entre los **átomos que forman el empaquetamiento** y los **átomos ubicables en huecos tetraédricos**.
- En una **celda cúbica simple (SC)**, existe una **relación 1:1** entre los **átomos del empaquetamiento** y los **ubicables en huecos cúbicos**.



A modo de ejemplo, el NaCl puede describirse correctamente como una **celda cúbica centrada en las caras (FCC)** de iones Cl^- , con el **100 % de los huecos octaédricos (Oh)** ocupados por iones Na^+ .

Por su parte, el ZnS (blenda) puede representarse como un **empaquetamiento cúbico centrado en las caras** de iones S^{2-} , con el **50 % de los huecos tetraédricos (Td)** ocupados por iones Zn^{2+} .

(a) **Analiza qué porcentaje de ocupación de los huecos** definidos en cada caso habrá en los siguientes sistemas cristalinos:

- El MnO es un empaquetamiento FCC de iones O^{2-} , con los iones Mn^{2+} ocupando el _____ % de los huecos octaédricos (Oh).
- El Na_2O es un empaquetamiento FCC de iones O^{2-} , con los iones Na^+ ocupando el _____ % de los huecos tetraédricos (Td).
- El TiO_2 (anatasa) es un empaquetamiento FCC de iones O^{2-} , con los iones Ti^{4+} ocupando el _____ % de los huecos octaédricos (Oh).

Hasta aquí vimos que, en un **sistema iónico**, los **átomos más grandes** forman el **empaquetamiento**, mientras que los **más pequeños** se ubican en los **huecos** del mismo. La pregunta que queda por responder es: **¿qué determina que los iones más pequeños se localicen en un tipo de hueco y no en otro?** La clave para entenderlo radica en que **cada ion tiende a rodearse del mayor número posible de vecinos de carga opuesta**, es decir, busca **maximizar su número de coordinación**. Sin embargo, la **naturaleza cargada de los iones** impone algunas **restricciones adicionales**:

- Los **iones de carga opuesta** deben encontrarse **en contacto**.
- Los **iones de igual carga** no deben entrar en contacto.

En función de esto, el **tamaño del contraión** debe ser lo suficientemente **grande** como para que, al ubicarse en el hueco, **expanda la red cristalina** y **evite que iones de igual carga se toquen**. Podemos esquematizar esta situación en la Figura 2:

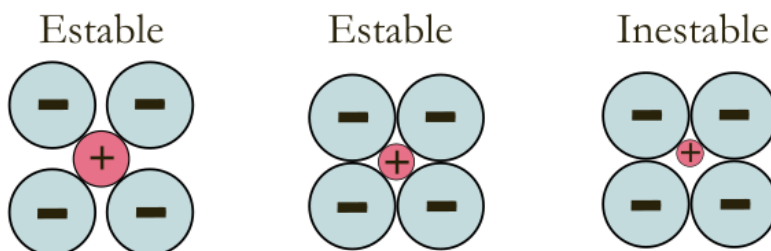


Figura 2. Esquemática gráfica de las interacciones electrostáticas entre iones en diferentes situaciones.

Teniendo en cuenta estos requerimientos, se define la denominada **“relación de radios”** entre los **cationes** y los **aniones** de la red r^+/r^- , la cual permite **predecir en qué tipo de huecos** podría alojarse de manera estable un catión en un sólido iónico:



- Si $r^+/r^- > 0,732$, el catión podrá ocupar un **hueco cúbico**.
- Si $r^+/r^- > 0,414$, el catión podrá ocupar un **hueco octaédrico (Oh)**.
- Si $r^+/r^- > 0,225$, el catión ocupará un **hueco tetraédrico (Td)**.

(b) Teniendo en cuenta los radios iónicos presentados en la siguiente tabla, determiná en los siguientes compuestos qué tipos de huecos podrían ocupar los cationes en cada uno de ellos (**puede ser más de uno!**):

Especie	radio iónico (pm)	Especie	radio iónico (pm)
Cs ⁺	167	Br ⁻	196
Ni ²⁺	69	F ⁻	133
Ga ³⁺	62	P ³⁻	212

CsBr:

Huecos posibles para el catión Cs⁺: _____

GaP:

Huecos posibles para el catión Ga³⁺: _____

NiF₂:

Huecos posibles para el catión Ni²⁺: _____

(c) Considerando ahora tanto el requerimiento de radios como de coordinación, determina cuál resulta el hueco **óptimo** a ocupar por cada uno de los cationes en los compuestos previos.



CsCl:

Hueco óptimo para el catión Cs^+ : _____

GaP:

Hueco óptimo para el catión Ga^{3+} : _____

NiF₂:

Hueco óptimo para el catión Ni^{2+} : _____

Algunos **compuestos iónicos** están formados por **3 ó más iones** de distinta identidad química. Uno de ellos es el **crisoberilo BeAl_2O_4** , un mineral considerado como piedra preciosa. Este compuesto resulta ser un **óxido mixto de Be^{2+} y Al^{3+}** los cuales ocupan **distintos tipos de huecos** de un **arreglo FCC de iones O^{2-}** . El arreglo cristalino adoptado se lo conoce como **espinela** y resulta ser mucho más complejo que los que vimos anteriormente. En estas estructuras, la unidad repetitiva no se logra describir con una única celda FCC, sino que deben utilizarse un **total de 8 celdas FCC** para describir una **celda unidad completa**. En la siguiente figura se muestra la estructura de la **celda unidad completa**, junto a dos subunidades FCC mostrando los entornos Td y Oh de los iones.

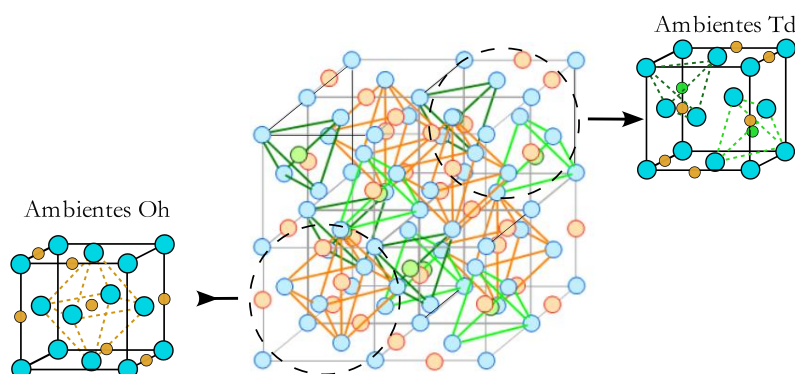


Figura 3. Estructura cristalina del crisoberilo BeAl_2O_4 , mostrando subsecciones de la misma en las cuales los cationes se ubican en diferentes tipos de huecos.

(d) Determiná la identidad química del ion que ocupa los huecos Oh y del que ocupa los huecos Td. Datos: $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$; $r(\text{Be}^{2+}) = 57 \text{ pm}$; $r(\text{Al}^{3+}) = 67,5 \text{ pm}$

ION PRESENTE EN LOS HUECOS Oh: _____

ION PRESENTE EN LOS HUECOS Td: _____



(e) Determiná el porcentaje de ocupación del total de huecos Td y huecos Oh en el crisoberilo:

Nota: Si no pudiste resolver el ítem anterior, explicitá qué ion suponés que ocupa cada uno de los huecos para realizar el cálculo.

%OCUPACION HUECOS Oh: _____ % OCUPACION HUECOS Td: _____

(f) Determiná el número de iones O^{2-} , iones Be^{2+} y Al^{3+} que hay presentes por celda unidad completa de crisoberilo.

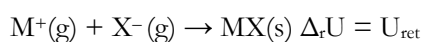
Nota: Si no pudiste determinar el número de esferas que conforman una celda FCC en el ejercicio 1-i, suponé que hay 6 átomos por celda.

Nº IONES O^{2-} : _____

Nº IONES Be^{2+} : _____

Nº IONES Al^{3+} : _____

Una manera de evaluar la estabilidad de un cristal es mediante su **energía reticular** U_{ret} . Esta magnitud implica el proceso de obtener **1 mol del compuesto sólido a partir de sus iones en fase gaseosa**. A modo de ejemplo, para una sal MX:



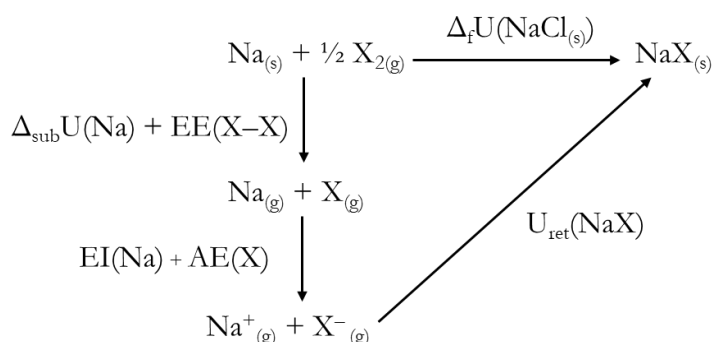


En el caso de **compuestos cuya unión es fuertemente iónica**, la U_{ret} resulta ser **proporcional** al módulo producto de las **cargas** de los iones involucrados (z^+ y z^-) e **inversamente proporcional** a la **suma de los radios iónicos** (r^+ y r^-). Matemáticamente esto podemos describirlo como (el símbolo \propto significa “proporcional”):

$$U_{\text{ret}} \propto -\frac{|z^+ \cdot z^-|}{r^+ + r^-}$$

Experimentalmente, la U_{ret} puede ser obtenida mediante el conocido **ciclo de Born-Haber**. Un ciclo termodinámico no es más que un diagrama resumido mediante el cual pueden enlazarse reacciones mediante la ley de Hess. Este ciclo termodinámico plantea la reacción de formación (caracterizada por su energía interna de formación, $\Delta_f U$) de un determinado compuesto como la suma de pequeños pasos, más sencillos de analizar. En el mismo se busca formar las especies iónicas constituyentes del sólido en estado gaseoso para que finalmente den lugar al compuesto cristalino.

En esta sección del ejercicio, nos centraremos en estudiar el comportamiento relativo entre 3 haluros de sodio (NaX ; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Para estos compuestos, el ciclo de Born-Haber resulta ser el siguiente:



Aquí, $\Delta_f U(\text{NaX})$ representa la Energía de Formación del haluro de sodio NaX , $\Delta_{\text{sub}}U(\text{Na})$ representa la Energía de Sublimación del sodio metálico, $\text{EE}(\text{X}-\text{X})$ representa la Energía de enlace en los dialógenos X_2 , $\text{EI}(\text{Na})$ representa la energía de Ionización del sodio, $\text{AE}(\text{X})$ representa la afinidad electrónica del halógeno X , y $U_{\text{ret}}(\text{NaX})$ es la energía reticular del haluro de sodio NaX .

(g) Al **descender en el grupo, la EE del $\text{X}_2(\text{g})$ disminuye** en módulo al ir desde el Cl_2 al I_2 . ¿A qué se debe esto?

Marca con una **X** la opción que consideres **correcta**.

i. Al bajar en el grupo, la electronegatividad de los átomos disminuye por lo que el enlace se encuentra menos polarizado y es más fácil de romper.

ii. Al bajar en el grupo los átomos son más grandes por lo que el solapamiento π empeora y es menos costoso romper el enlace.



- iii. Al bajar en el grupo, los orbitales atómicos involucrados en el enlace se vuelven más difusos, empeorando el solapamiento entre ellos y debilitando el enlace.
- iv. Al bajar en el grupo, tanto la energía de ionización como la afinidad electrónica disminuye, por lo que cuesta menos energía romper el enlace.

(h) Si la AE del X fuese la magnitud determinante del valor del $\Delta_f U$ de los NaX, y este término fuese exotérmico y disminuyese (en módulo) al bajar en el grupo. ¿Cómo sería el orden de $\Delta_f U(\text{NaX})$ para los distintos X?

ORDEN CRECIENTE EN LOS $\Delta_f U$ (NaX) SEGÚN EL VALOR DE LA AE.

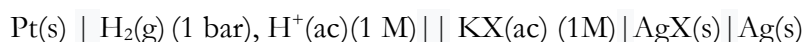
_____ < _____ < _____

(i) Si la U_{ret} fuese la magnitud determinante del valor del $\Delta_f U$ de los NaX, ¿Cómo sería el orden de $\Delta_f U(\text{NaX})$ para los distintos X?

ORDEN CRECIENTE EN LOS $\Delta_f U$ (NaX) SEGÚN EL VALOR DE LA U_{ret}

_____ < _____ < _____

Una particularidad de los haluros de Ag es su baja solubilidad en agua. Una manera sencilla de determinar el valor de la constante del producto de solubilidad K_{ps} es mediante la lectura de la diferencia de potencial en una celda electroquímica en presencia del haluro de la sal. Para ello, se construyeron una serie de celdas electroquímicas a 298 K. En cada una de ellas, la composición del cátodo depende de la identidad química del halógeno empleado ($X = \text{Cl}^-$, Br^- ó I^-).



(j) En la celda con $X = \text{Cl}^-$, se obtiene una lectura de diferencia de potencial de la celda de 0,223 V. **Determina** el valor de la K_{ps} del **AgCl** a 298 K.

Dato: $E^\circ \text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ = 0,799\text{V}$



$K_{ps} =$ _____

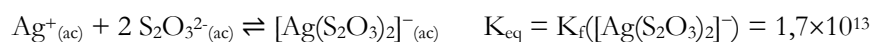
(k) Para la misma celda previa, pero construida con $X = Br^-$ y $X = I^-$, se tienen lecturas de 0,08 V y -0,152 V, respectivamente. **Ordena de manera creciente los valores de K_{ps} a los haluros de Ag.**

ORDEN CRECIENTE DE LOS K_{ps} (AgX)

_____ < _____ < _____



Al igual que para muchos otros metales de transición, la solubilidad de las sales de Ag puede ser fácilmente incrementada mediante la formación de complejos. El ión $S_2O_3^{2-}$ reacciona con el ión Ag^+ formando complejos Ag sumamente estables según:



- (l) A la celda con $X = Cl^-$ se le añade $Na_2S_2O_3$, **disolviéndose en su totalidad** el $AgCl$ previamente formado. Se determinó que tanto la concentración de $S_2O_3^{2-}$ libre y del complejo $[Ag(S_2O_3)_2]^-$ son iguales a 0,05 M. **Calculá** el nuevo **potencial de la celda** en estas condiciones.

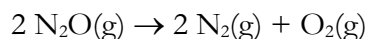
POTENCIAL DE LA CELDA = _____ V

- (m) Un compuesto vinculado a los sistemas azufrados estudiados, y que también puede formar complejos con iones plata es la especie neutra As_4S_4 . En esta molécula, cada átomo de arsénico está unido a tres átomos, mientras que cada átomo de azufre sólo a dos. A su vez, todos los átomos de un mismo tipo son equivalentes químicamente. **Propone una estructura de Lewis** para este sistema, compatible con la información proporcionada.



Ejercicio 3: La catálisis heterogénea (21 puntos)

El óxido nitroso N_2O , conocido comúnmente como *gas de la risa*, es un gas poco reactivo pero con un gran impacto ambiental. Se trata del tercer gas con mayor contribución al calentamiento global y el principal responsable de la destrucción de la capa de ozono. Debido a su alta inercia química, el mismo tiende a acumularse lo que conlleva a una seria preocupación ambiental. Una posible estrategia para evitar su acumulación consiste en promover su descomposición en sus elementos constituyentes:



A pesar de que la **descomposición** del óxido nitroso es una **reacción espontánea**, su **velocidad** resulta extremadamente **lenta** a temperaturas inferiores a 800°C . Una estrategia muy utilizada para superar este inconveniente es la **catálisis heterogénea**. En este tipo de catálisis, el **catalizador** —generalmente un metal— se encuentra en una **fase distinta de la de los reactivos**, que suelen estar en fase gaseosa o en solución.

En un mecanismo típico de catálisis heterogénea, las moléculas reaccionantes son **adsorben** sobre la superficie del catalizador (es decir, se adhieren a ella) y establecen interacciones con los átomos superficiales del catalizador. Estos átomos resultan ser mucho más reactivos que los del interior del sólido, lo que les permite formar **intermediarios reactivos** que finalmente dan lugar a los productos. Al finalizar la reacción, la superficie del catalizador es regenerada, permitiendo que el proceso vuelva a iniciarse nuevamente.

Podemos plantear una serie de similitudes y diferencias entre la ya conocida catálisis homogénea y la catálisis heterogénea:

- Al igual que en la catálisis homogénea, un **catalizador heterogéneo** no forma parte de la reacción global, aunque sí interviene en las etapas elementales y, por lo tanto, aparece en la **ley de velocidad experimental**.
- Tanto en catálisis homogénea como heterogénea, el **catalizador** posee un **orden de reacción** dependiente del sistema de bajo estudio.
- En **catálisis homogénea**, la ley de velocidad depende de la **concentración** del catalizador. En **catálisis heterogénea**, en contraparte, la velocidad depende del **área del catalizador** expuesta.

Se llevó a cabo un estudio de la cinética de descomposición del $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ a 300°C utilizando como catalizador heterogéneo platino en polvo, mediante el método de las velocidades iniciales. Los resultados obtenidos en distintas experiencias tanto con concentración inicial de $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ como de área del catalizador (A_{Pt}) variable se muestran en la siguiente tabla:

Exp. N°	$[\text{N}_2\text{O}]_{(\text{g})} / \text{M}$	$A_{\text{Pt}} (\text{m}^2)$	velocidad inicial / $\text{M}\cdot\text{min}^{-1}$
1	0,005	20	$3,2 \times 10^{-3}$
2	0,01	20	$1,28 \times 10^{-2}$
3	0,005	10	8×10^{-4}



(a) Determina el orden de reacción para el $\text{N}_2\text{O}_{(g)}$.

ORDEN DE REACCIÓN PARA N_2O : _____

(b) Determina el orden de reacción para el catalizador y escribí la ley de velocidad global junto a la constante cinética con sus unidades correctas.

ORDEN DE REACCIÓN PARA A_{Pt} : _____

LEY DE VELOCIDAD: _____

$k =$ _____



- (c) Se llevó a cabo una cuarta experiencia con las mismas condiciones que el **experimento 1** pero con una temperatura de trabajo de **350 °C**. Se observó que la velocidad de reacción se incrementó a $4,59 \times 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$. Determina la E_a de la reacción estudiada.

$$E_a = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (d) Un determinado proceso industrial genera como subproducto una mezcla de gases dentro de los cuales se encuentra $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ en una concentración inicial de $1 \times 10^{-4} \text{ M}$. Previo a su venteo a la atmósfera, se requiere que la concentración de $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ sea menor a la mitad de la de partida. **Determina el área mínima del catalizador** de Pt necesaria para poder llevar a cabo este proceso en **menos de 30 minutos** a 300°C .

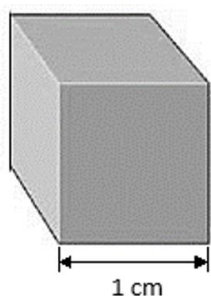
En caso de que no hayas podido resolver el ítem anterior, suponé que $k = 0,1 \text{ min}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ y que tanto el orden en N_2O como A_{Pt} es 1.



AREA DE Pt MINIMA = _____

Una forma de aumentar el área disponible de catalizador sin necesidad de utilizar una mayor masa es **reducir el tamaño de las partículas** mediante una molienda más fina. En cada fragmentación de un sólido, se generan nuevas superficies expuestas y, por lo tanto, más sitios activos disponibles para la catálisis. Sin embargo, el volumen total (y, en consecuencia, la masa) del catalizador no varía en cada fragmentación. En consecuencia, resulta sumamente conveniente emplear **catalizadores finamente molidos** para maximizar la eficiencia catalítica.

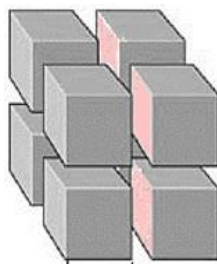
Veamos un ejemplo con cubos. Por cada corte a la mitad que realicemos, generamos 2 caras nuevas, aumentando rápidamente el área total. Podemos calcular fácilmente cómo se incrementa el área al ir subdividiendo cada lado por la mitad considerando el área de cada cubo, multiplicado por el número de cubos:



1 cm

$$V_1 = (1 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$

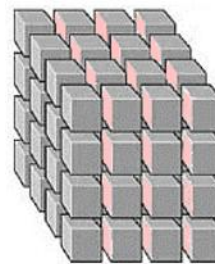
$$A_1 = 6 \times (1 \text{ cm})^2 = 6 \text{ cm}^2$$



0,5 cm

$$V_2 = 8 \times (0,5 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$

$$A_2 = 8 \times 6 \times (0,5 \text{ cm})^2 = 12 \text{ cm}^2$$



0,25 cm

$$V_3 = 64 \times (0,25 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$

$$A_3 = 64 \times 6 \times (0,25 \text{ cm})^2 = 24 \text{ cm}^2$$

(e) **Determina el lado mínimo** que deberían tener unas partículas cúbicas de polvo de platino para que 1 g de Pt tengan un área igual a la que calculaste en el ítem (f).

Datos:

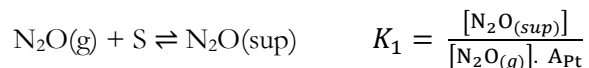
- Densidad del platino, $\delta(\text{Pt}) = 21,45 \text{ g.cm}^{-3}$.
- Para un cubo de lado l , la suma de las áreas de sus caras puede calcularse como $A = 6 \times l^2$.
- Para un cubo de lado l , su volumen puede calcularse como $V = l^3$.
- *Si no pudiste calcular el ítem anterior, suponé que se requieren 25 m^2 de superficie.*

LADO MINIMO = _____ nm



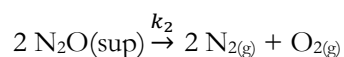
Un posible mecanismo propuesto para esta reacción catalizada por la superficie es el siguiente:

Paso 1: Equilibrio rápido de adsorción del N_2O en la superficie



Nota: En la ecuación anterior, "S" se refiere a un sitio de adsorción del $N_2O(g)$ en la superficie. Cuando interactúa con el $N_2O(g)$ da lugar al intermediario $N_2O(sup)$. Podés considerar que la concentración de S es igual al área del catalizador A_{Pt} .

Paso 2: Reacción entre $N_2O(sup)$ para formar los productos gaseosos



(f) Verifica si el mecanismo propuesto es consistente con la ley de velocidad obtenida en el ítem (d).

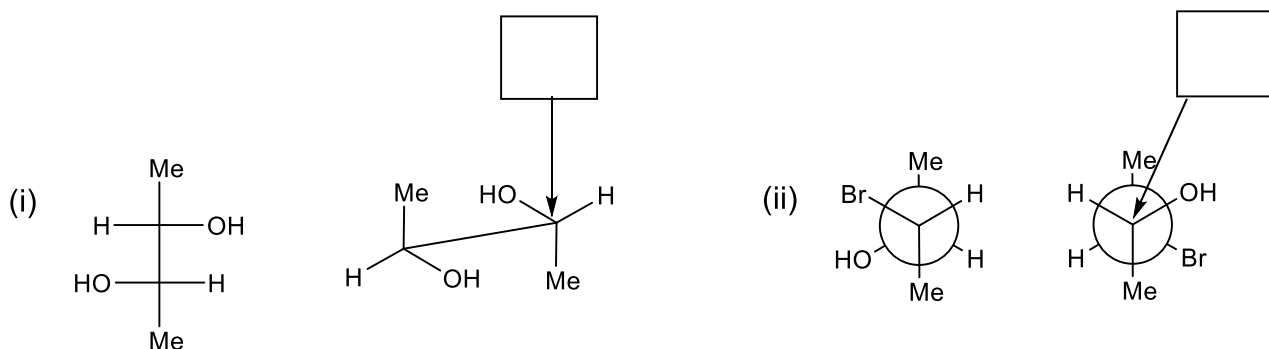
Expresión de la Ley de Velocidad según el mecanismo propuesto: _____



Ejercicio 4 (25 Puntos)

La estereoquímica orgánica es una herramienta importante para comprender y controlar la estructura y la reactividad de las moléculas orgánicas. Tiene aplicaciones en muchos campos de la ciencia, desde la síntesis de productos químicos, ya que permite la construcción selectiva de isómeros estereoisoméricos específicos, hasta la farmacología y la química ambiental ya que algunos isómeros pueden ser más tóxicos o persistentes en el medio ambiente que otros.

A. Dados los siguientes pares de moléculas:



(a) Escribe en el recuadro la configuración (R/S) del carbono señalado por la flecha.

(b) Indica la relación existente entre las moléculas de cada ítem (Ej: no son isómeros, isómeros constitucionales, enantiómeros, diastereómeros, moléculas idénticas).

Los compuestos del ítem (i) son:

Los compuestos del ítem (ii) son:

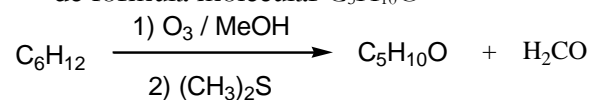
B. Los isómeros de los alcanos presentan propiedades físicas y químicas distintas. Conocer la relación entre los isómeros es de vital importancia en la industria petroquímica para mejorar la calidad de la gasolina mediante la isomerización, proceso que convierte alcanos lineales en ramificado para mejorar el rendimiento del motor.



(c) Dibuja las estructuras de todos los isómeros acíclicos que presentan la fórmula molecular C_6H_{12} .

(d) Dibuja la estructura de aquellos compuestos del ítem (c) que presenten isomería E-Z

(e) Dibuja las estructuras de los compuestos del ítem (c) que reaccionan de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales para dar los productos de fórmula molecular $C_5H_{10}O$

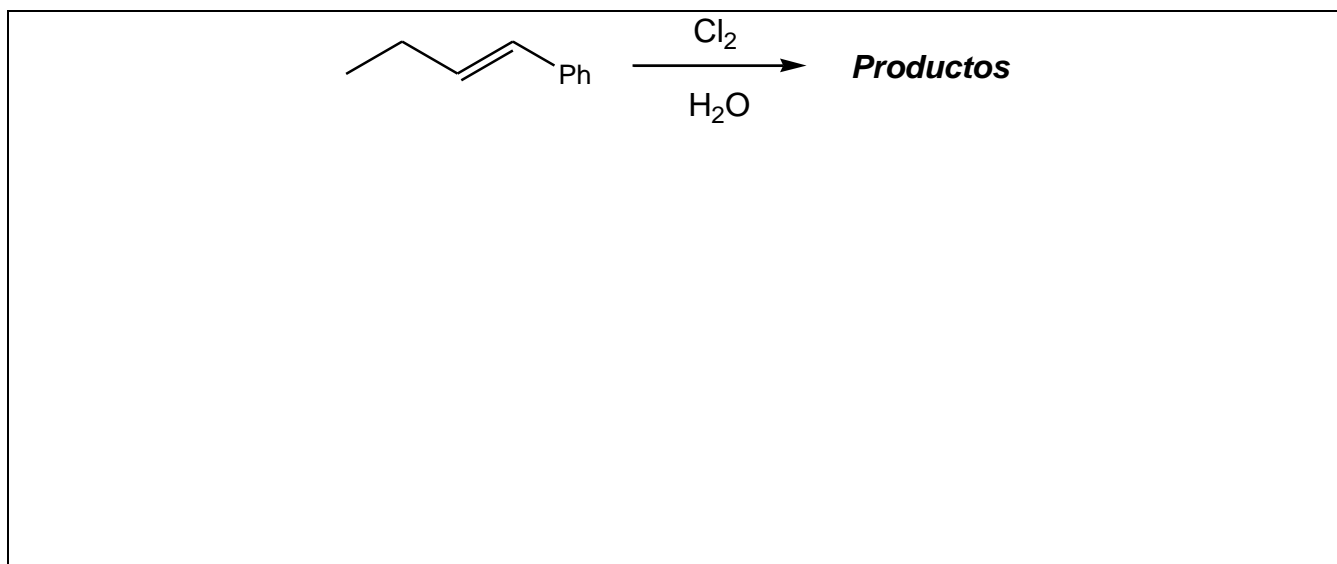


(f) Dibuja las estructuras de los compuestos del ítem (c) que cuando reaccionan de acuerdo a las condiciones experimentales del ítem (e) dan un único producto

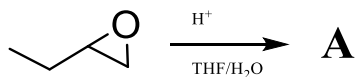
(g) Dibuja la estructura de aquellos compuestos del ítem (c) que presenten isomería óptica. Dibuja los isómeros e indica la relación de estereoisomería entre ellos.



- (h) Dibuja los productos, en proyección de Fischer, que se obtienen en la siguiente reacción química en el recuadro correspondiente. Indica la relación de estereoisomería que existe entre los productos formados.

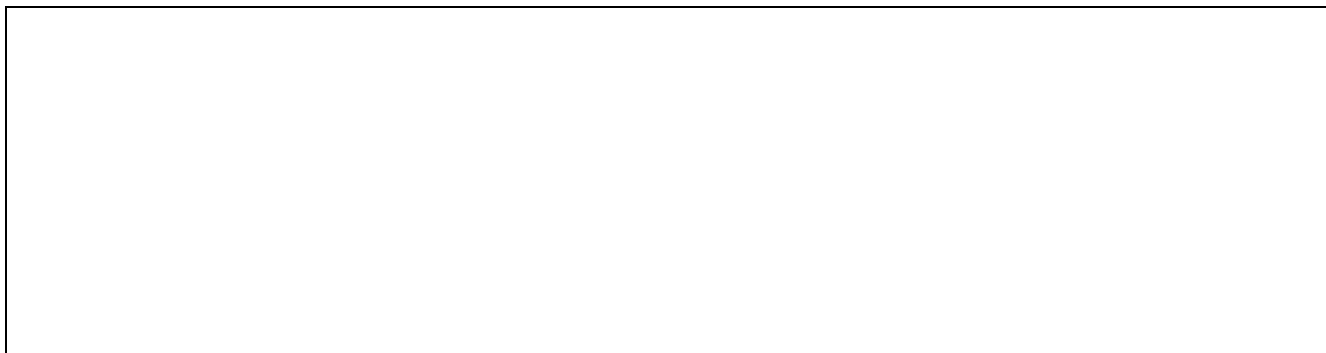


- C. Es sabido que la apertura de un epóxido catalizada en medio ácido permite obtener fácilmente un intermediario carbocatiónico (**A**). Por ejemplo, se lleva a cabo la siguiente reacción:



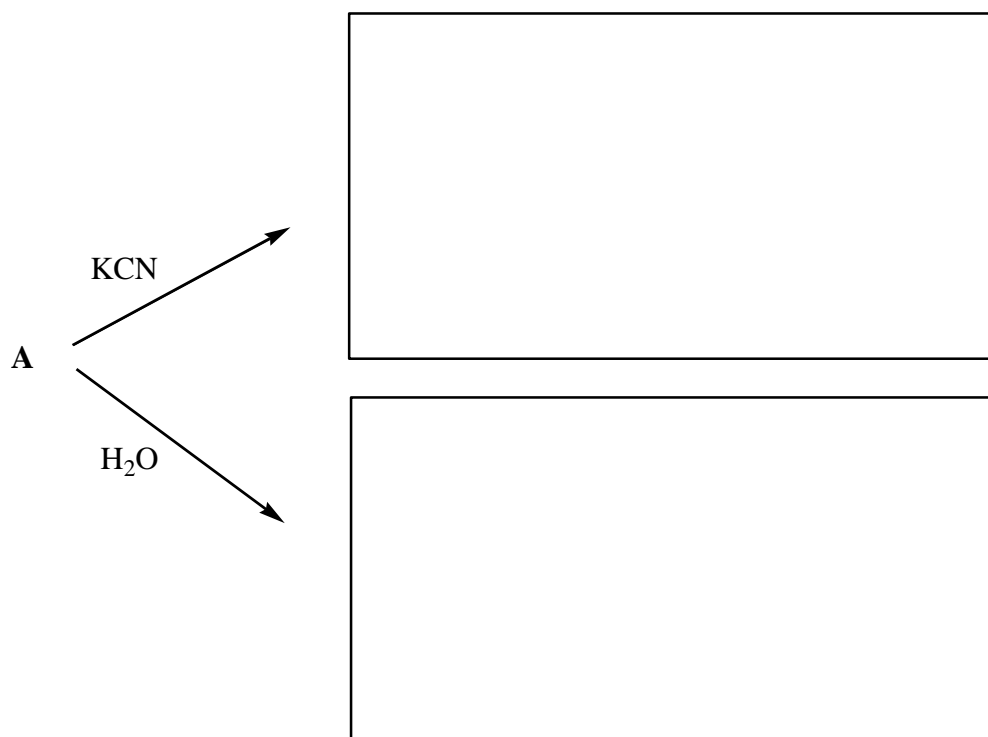
THF: tetrahydrofurano, un solvente polar aprótico

- (i) Dibuje la estructura del intermediario **A**.

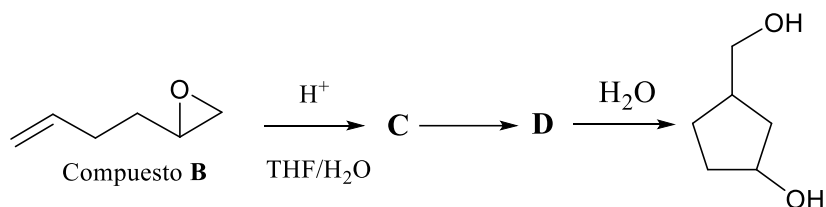


La presencia de un nucleófilo en el medio de reacción neutraliza al intermediario **A**.

- (j) Dibuja los productos que se formarán en las siguientes reacciones.

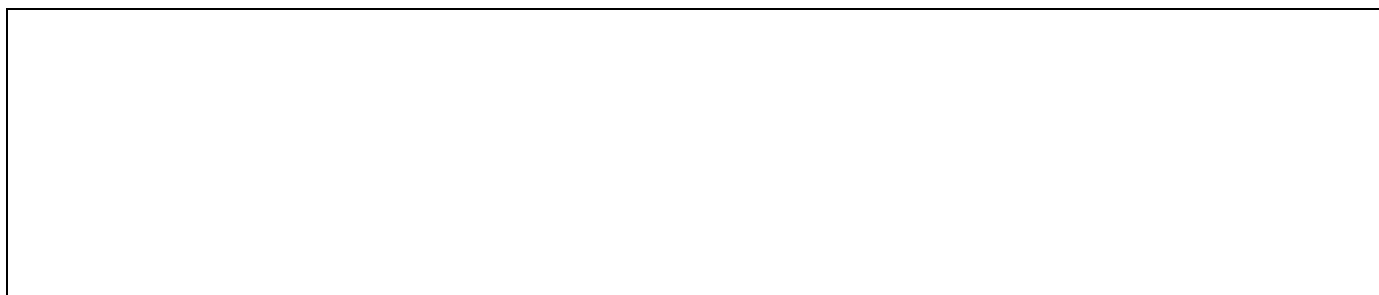


Cuando en una dada molécula están presentes un epóxido y un alqueno, como por ejemplo en el compuesto **B**, ocurre rápidamente una ciclación intramolecular como se muestra a continuación.



Durante la ciclación intramolecular se forman dos intermediarios carbocatiónicos C y D.

(k) Dibuja las estructuras de los intermediarios carbocatiónicos C y D.





(l) En la transformación de **C** a **D**, el alqueno representa a:

(Marca con una X el recuadro correcto)

un electrófilo

una base fuerte

un nucleófilo

un ácido de Lewis

Supón que la reacción de ciclación intramolecular del compuesto **B** se realiza en presencia de un exceso de cianuro de potasio (KCN).

(m) ¿Qué producto final se obtendría? Dibújalo en el siguiente recuadro.



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$C_i = K_H \cdot p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{RT}\right)$
<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:

<i>orden cero</i>	<i>orden uno</i>	<i>orden 2</i>
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$