



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 (35 puntos) 148 MARCAS TOTALES

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**.

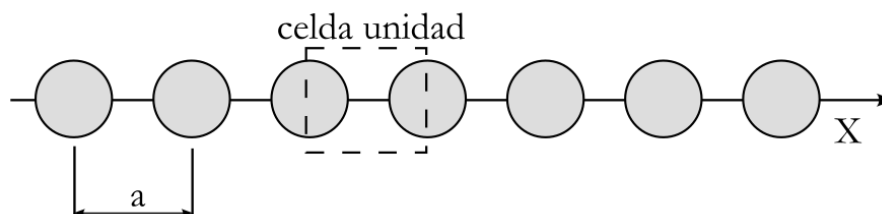


Figura 1. Esquematización de un arreglo periódico monodimensional (1D) de átomos de H, indicando la separación entre los átomos (parámetro de red, “ a ”) y una celda unidad con la que puede construirse la estructura.



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:

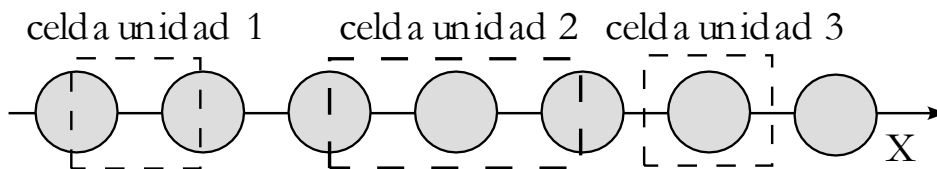


Figura 2. Esquematización de una colección de diferentes celdas unidades válidas para describir el arreglo periódico 1D presentado.

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**:

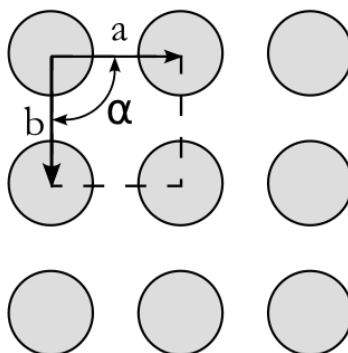


Figura 3. Representación esquemática del empaquetamiento 2D cuadrado.

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°**.

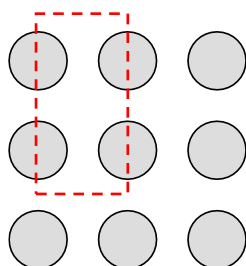


(a) ¿Cuántos átomos posee en su interior la **celda unidad cuadrada** dibujada en la figura anterior?

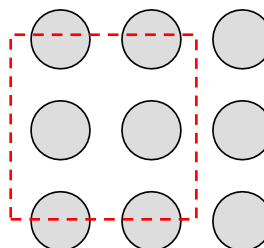
EN LA CELDA DE LA FIGURA 3 HAY 1 ÁTOMOS **3 MARCAS**

(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



4 MARCAS CADA UNA. Hay más de una respuesta correcta. En la medida que lo hagan bien, darles todo el puntaje. 8 MARCAS TOTALES

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

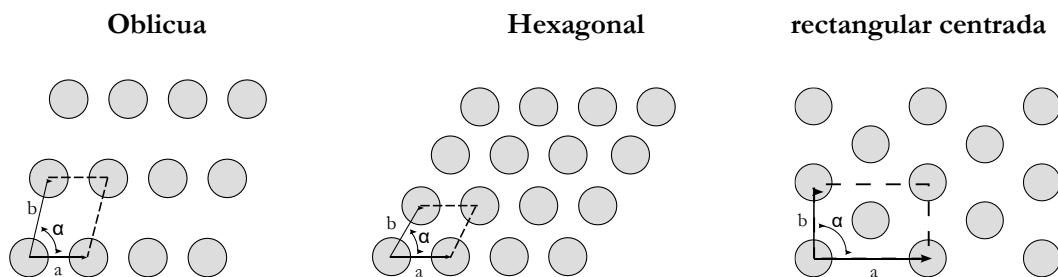


Figura 4. Representación esquemática de algunos empaquetamientos 2D típicos.

(c) Para cada uno de los siguientes **arreglos 2D**, completa la **descripción** en el recuadro con el **símbolo adecuado** (“=” o “≠”).

OBLICUA:	$a \dots \neq \dots b$	$\alpha \dots \neq \dots 90^\circ$
HEXAGONAL:	$a \dots = \dots b$	$\alpha \dots \neq \dots 90^\circ$
RECTANGULAR CENTRADA:	$a \dots \neq \dots b$	$\alpha \dots = \dots 90^\circ$

2 MARCAS C/U. 12 MARCAS TOTALES



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.

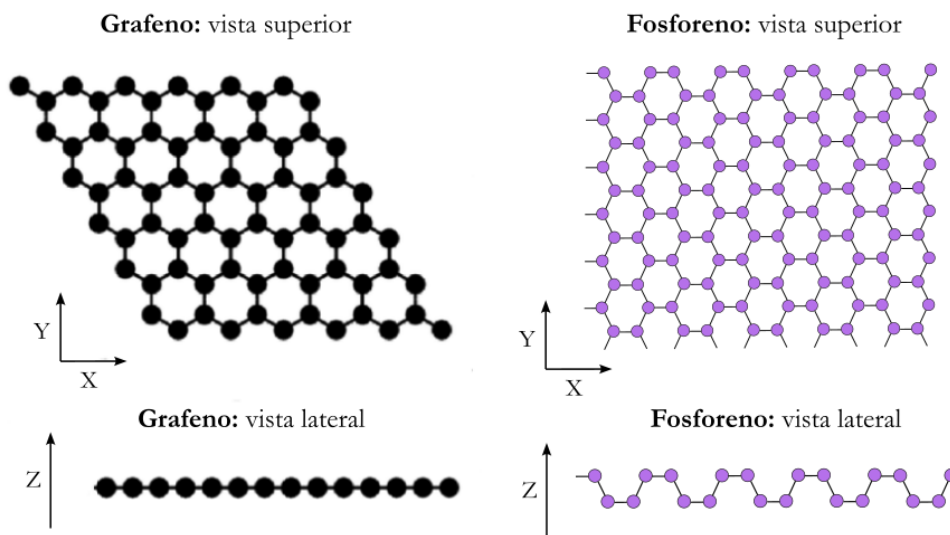


Figura 5. Vista superior y lateral del grafeno y el fosforeno. Tener en cuenta que estas láminas son infinitas; lo que se muestra es una sección representativa del sistema periódico 2D.

(d) **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 = 3 ; Descripción de los enlaces σ = sp^2-sp^2

Número de enlaces π = 1 ; Descripción de los enlaces π = $2p-2p$

FOSFORENO:

Número de enlaces σ = 3 ; Descripción de los enlaces σ = sp^3-sp^3

Número de enlaces π = 0 ; Descripción de los enlaces π = NO

2 MARCAS C/U. TOTAL 16 MARCAS

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

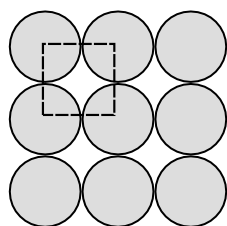


Lámina hexagonal

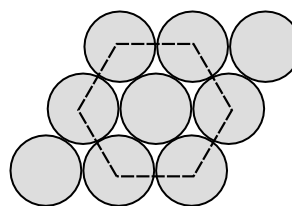


Figura 6. Esquematación de los empaquetamientos 2D cuadrado (izquierda) y hexagonal (derecha).

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**.

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

EN LA LAMINA CUADRADA, EL NC ES 4

EN LA LAMINA HEXAGONAL, EL NC ES 6

3 MARCAS C/U. TOTAL 6 MARCAS

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**.

(f) ¿Por qué crees que prácticamente todos los metales adoptan un empaquetamiento hexagonal en el plano? Marca con una cruz (X) la/s opción/es que consideres correcta/s (¡puede haber más de una!). **3M C/U. -3M INCORRECTAS. MINIMO 0. TOTAL 9 M**

i. El empaquetamiento hexagonal minimiza la distancia con los primeros vecinos.

ii. El empaquetamiento hexagonal disminuye el volumen libre en el cristal.



- iii. El empaquetamiento hexagonal maximiza el número de primeros vecinos.
- iv. El empaquetamiento cuadrado presenta mayores interacciones entre átomos vecinos debido a su mayor distancia relativa.
- v. El empaquetamiento hexagonal aumenta el número de contactos entre átomos.
- vi. El empaquetamiento cuadrado permite una densidad atómica mayor que el hexagonal.
- vii. El empaquetamiento hexagonal aumenta el volumen total del cristal, lo que lo hace más estable.

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.

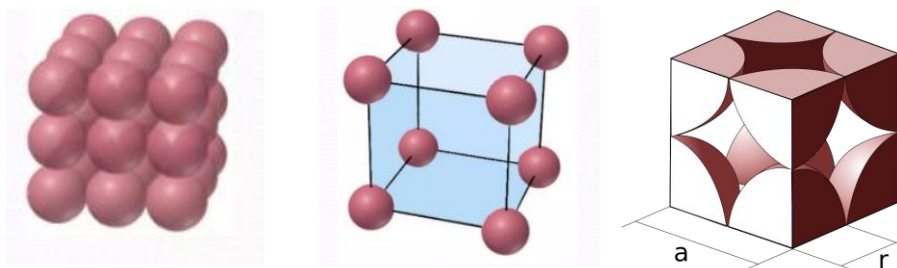


Figura 7. Representación del empaquetamiento cúbico simple (CS). A la izquierda se observa el arreglo tridimensional del empaquetamiento; en el centro, la celda unitaria con los átomos en los vértices; y a la derecha, la relación geométrica entre el parámetro de red (“a”) y el radio atómico (“r”). **Importante:** 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 **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 1/8 de esfera por vértice).

- (g) 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 $V_{\text{esfera}} = 4/3\pi \cdot r^3$, calcula el **porcentaje de espacio ocupado** en la **celda cúbica simple**.

Ayuda: El porcentaje de espacio ocupado se calcula según:

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



A partir de la figura 7, se obtiene que:

$$2r = a \rightarrow r = a/2$$

$$V_{\text{ocupado por esferas}} = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$$

$$V_{\text{ocupado por esferas}} = 1/6 \cdot \pi \cdot a^3$$

$$\%_{\text{ocupado}} = \frac{1/6 \cdot \pi \cdot a^3}{a^3} \cdot 100\% = 1/6 \cdot \pi \cdot 100\% = 52,4\%$$

Hay 3 grandes razonamientos en el ejercicio :

1. Vincular a con r , aunque el ejercicio lo dice casi que explícitamente (2 marcas)
2. Contar que hay una única esfera en el empaquetamiento así que el $V_{\text{ocupado}} = 1 \times V_{\text{esfera}}$. (2 marcas)
3. Hacer la cuenta y colocar todo en a o en r para que se cancelen los términos en el cociente. (5 marcas)
4. Llegar al resultado numérico (3 marcas)

$$\%_{\text{OCUPADO}} = \underline{52,4\%}$$

12 MARCAS TOTALES

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.

- (h) La variedad alotrópica α del polonio cristaliza en una **estructura cúbica simple (CS)**. Sabiendo que $r(\text{Po}) = 1,68 \text{ \AA}$, **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.

El volumen de una celda unidad queda determinado según:

$$V_{\text{celda}} = a^3 = (2 \times 1,68 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 = 3,79 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \equiv 3,79 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 \quad 10 \text{M PARCIALES}$$

Por otro lado, se calcula la masa de 1 celda. Dado que por celda hay 1 sólo átomo:

$$m_{\text{celda}} = \frac{Ar_{\text{Po}}}{N_A} = \frac{209,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3,49 \cdot 10^{-22} \text{ g} \quad 7 \text{ MARCAS PARCIALES}$$

$$\rho_{\text{Po}} = \frac{m_{\text{celda}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{3,49 \cdot 10^{-22} \text{ g}}{3,79 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 9,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad 7 \text{ MARCAS PARCIALES}$$

$$\text{DENSIDAD DEL Po} = \underline{9,21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

14 MARCAS TOTALES



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)

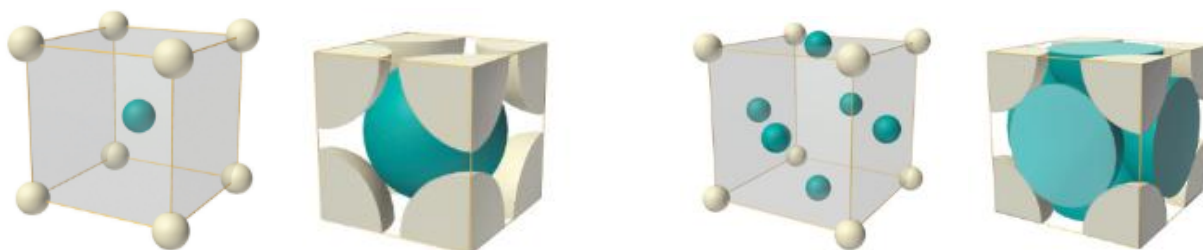


Figura 8. Representaciones de las celdas unidad de los empaquetamientos BCC (izquierda) y FCC (derecha). En las primeras imágenes de cada empaquetamiento, los átomos se muestran reducidos en tamaño por motivos pedagógicos; las segundas reflejan los contactos reales entre ellos.

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

CELDA BCC: 2 ÁTOMOS

CELDA FCC: 4 ÁTOMOS

3 MARCAS C/U. 6 MARCAS TOTALES

(j) 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. 5 MARCAS**

- 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.

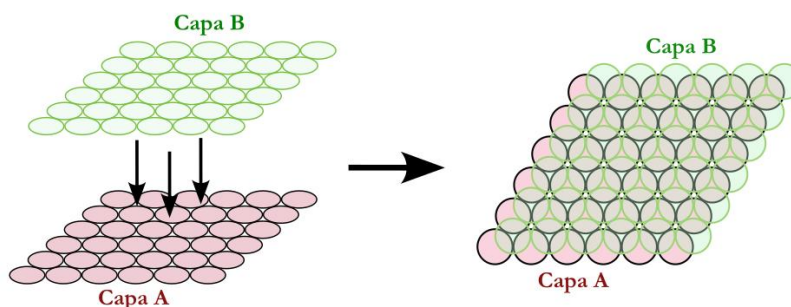


Figura 9. Esquema de apilamiento de dos capas 2D hexagonales una encima de la otra de manera alternada.

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:

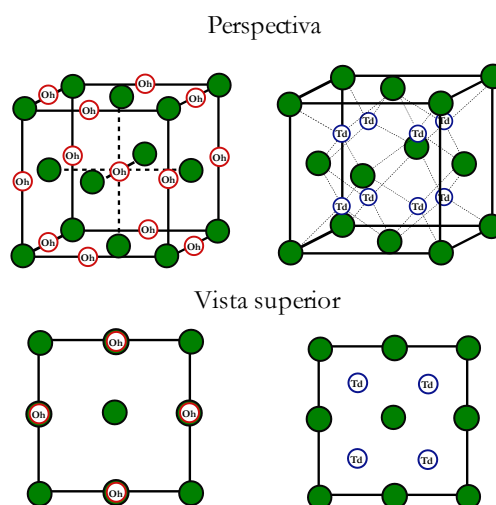


Figura 11. Esquemización del empaquetamiento FCC mostrando las localizaciones de los huecos octaédricos (izquierda) y tetraédricos (derecha).



- (k) 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: 8

3 MARCAS

- (l) 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: 4

3 MARCAS

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**.

- (m) ¿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!) **3M C/U. -3M INCORRECTAS. MINIMO 0. TOTAL 6 M**

- 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.

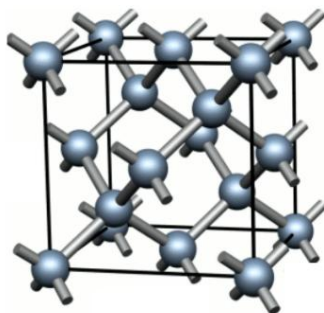


Figura 12. Representación de la estructura cristalina del diamante. En ella puede notarse el arreglo FCC de átomos de C los cuales a su vez ocupan parcialmente los huecos Td presentes.

(n) **Marcá con una cruz (X)** la/s afirmación/es que consideres **correcta/s** sobre las propiedades del diamante, teniendo en cuenta su naturaleza como sólido covalente de red (¡puede haber más de una!). **TOTAL 3 MARCAS**

- i.* Dada la naturaleza de las uniones en la red del diamante, para poder fragmentarlo o fusionarlo deben superarse fuerzas intermoleculares.
- ii.* Dada la naturaleza de las uniones en la red del diamante, para fragmentarlo o fusionarlo deben romperse enlaces covalentes sumamente fuertes.
- iii.* Dado que los átomos de C en el diamante están unidos por enlaces covalentes en toda la red, para fragmentarlo o fusionarlo debe superarse la atracción de cada átomo de C con el “mar de electrones” deslocalizado.
- iv.* Dado que los átomos de C en el diamante están unidos por enlaces covalentes en toda la red, para fragmentarlo o fusionarlo deben superarse fuerzas electrostáticas entre iones positivos y negativos.

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:



Para que la reacción se torne espontánea

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} < 0$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} < 0$$

A partir del ítem anterior (o de la nota de este ítem) se determina $\Delta S^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)}$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} = (\Delta H^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} (298\text{K}) - \Delta G^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} (298\text{K})) / T = (4817 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} + 579,52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) / 298\text{K}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} = 18,11 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (18,35 J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ si usa la ayuda). 8 MARCAS PARCIALES}$$

A partir de la inecuación inicial.

$$T > \Delta H^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} / \Delta S^{\circ}_{\text{Sn}(\alpha)/\text{Sn}(\beta)} = 4817 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / 18,11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T > 266\text{K} \text{ (262,5K si usa la ayuda) 7 MARCAS PARCIALES}$$

$$T \text{ transición} = \underline{\hspace{2cm}} 266\text{K} \underline{\hspace{2cm}}$$

15 MARCAS TOTALES

(q) 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!). **3M C/U. -3M INCORRECTAS. MINIMO 0.**

TOTAL 6 M

- 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.



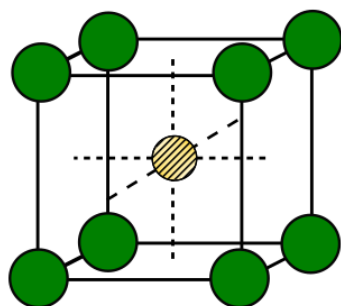
Ejercicio 2: Sólidos iónicos (35 puntos) 163 MARCAS TOTALES

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

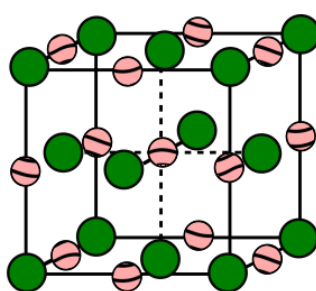
A diferencia de los **crisales metálicos** estudiados en el **Ejercicio 1**, los **crisales iónicos** están formados por **esferas de dos tipos**: los **aniones** y los **cationes**. Al igual que en los metales, puede definirse una **celda unidad**, que representa la **unidad repetitiva** a partir de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

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

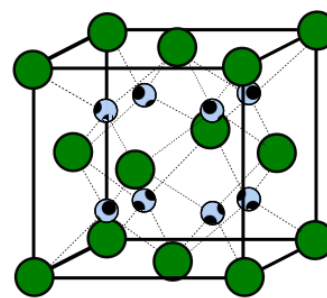
- Los **iones más voluminosos** —por lo general, los **aniones**— se **empaquetan** siguiendo alguna de las estructuras vistas anteriormente (CS, BCC, FCC, etc.).
- Los **iones más pequeños** —típicamente los **cationes**— se **alojan en los huecos** de la estructura, es decir, en los espacios vacíos 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 **100 %** de los huecos octaédricos (Oh). **4 MARCAS**
- El Na_2O es un empaquetamiento FCC de iones O^{2-} , con los iones Na^+ ocupando el **100 %** de los huecos tetraédricos (Td). **4 MARCAS**
- El TiO_2 (anatasa) es un empaquetamiento FCC de iones O^{2-} , con los iones Ti^{4+} ocupando el **50 %** de los huecos octaédricos (Oh). **4 MARCAS**

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:

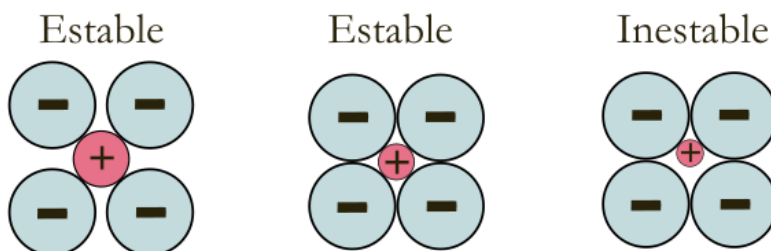


Figura 2. Esquemática gráfica de las interacciones electrostáticas entre iones en diferentes situaciones.

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:



35^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

- 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:

$$\frac{r_{Cs^+}}{r_{Br^-}} = \frac{167 \text{ pm}}{196 \text{ pm}} = 0,85$$

Huecos posibles para el catión Cs⁺: Cúbico, Octaédrico y Tetraédrico

6 MARCAS PARCIALES, 2 MARCAS POR CADA UNO DE LOS HUECOS POSIBLES

GaP:

$$\frac{r_{Ga^{3+}}}{r_{P^{3-}}} = \frac{62 \text{ pm}}{212 \text{ pm}} = 0,29$$

Huecos posibles para el catión Ga³⁺: Tetraédrico

6 MARCAS PARCIALES. -3M POR CADA HUECO MENCIONADO INCORRECTO.

NiF₂:

$$\frac{r_{Ni^{2+}}}{r_{F^-}} = \frac{69 \text{ pm}}{133 \text{ pm}} = 0,52$$

Huecos posibles para el catión Ni²⁺: Octaédrico y Tetraédrico

6 MARCAS PARCIALES, 3M POR CADA UNO DE LOS HUECOS POSIBLES. 0M SI ESCRIBE LOS 3.

18 MARCAS TOTALES

(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⁺: Cúbico

GaP:

Hueco óptimo para el catión Ga³⁺: Tetraédrico

NiF₂:

Hueco óptimo para el catión Ni²⁺: Octaédrico

5 MARCAS C/U. 15 MARCAS TOTALES

Algunos **compuestos iónicos** están formados por **3 ó más iones** de distinta identidad química. Uno de ellos es el **crisoberilo BeAl₂O₄**, un mineral considerado como piedra preciosa. Este compuesto resulta ser un **óxido mixto de Be²⁺ y Al³⁺** los cuales ocupan **distintos tipos de huecos** de un **arreglo FCC de iones O²⁻**. 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.

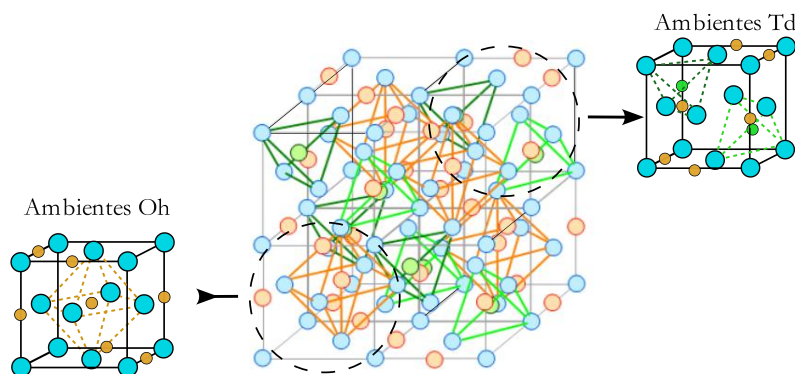


Figura 3. Estructura cristalina del crisoberilo BeAl₂O₄, mostrando subsecciones de la misma en las cuales los cationes se ubican en diferentes tipos de huecos.

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

Analizando la relación de radios:

$$\frac{r_{\text{Be}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{57 \text{ pm}}{140 \text{ pm}} = 0,407 \quad \text{3M PARCIALES POR CALCULAR REL RADIOS}$$

$$\frac{r_{\text{Al}^{3+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{67,5 \text{ pm}}{140 \text{ pm}} = 0,482 \quad \text{3M PARCIALES POR CALCULAR REL DE RADIOS.}$$

En base a los valores obtenidos, el Be²⁺ puede ocupar únicamente los huecos Td, mientras que el Al³⁺ podría localizarse tanto en huecos Oh como Td. Dado que el enunciado explicita que ocupan huecos distintos, la única posibilidad es que el Be²⁺ se localice en los huecos Td y el Al³⁺ en los Oh.

ION PRESENTE EN LOS HUECOS Oh: Al³⁺ **ION PRESENTE EN LOS HUECOS Td:** Be²⁺

5M C/U POR ASIGNAR OK LOS IONES. 16 MARCAS TOTALES



(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.

Tenemos en el compuesto cuya estequiometría establece una relación 1:4 entre Be:O, y 2:4 entre Al:O.

En los arreglos FCC, las posiciones del arreglo compacto están dadas por los iones O^{2-} . Como por cada ión O^{2-} hay 1 hueco Oh y 2 huecos Td, se tiene que por unidad fórmula, hay 4 huecos Oh y 8 huecos Td. En base a la ocupación de huecos del ítem anterior y a la estequiometría, se llega a que el Be^{2+} ocupa 1/8 de los huecos Td (12,5%), y el Al^{3+} la mitad de los huecos Oh (50%).

%OCUPACION HUECOS Oh: 50% % OCUPACION HUECOS Td: 12,5%

6M PARCIALES C/U. 12 MARCAS TOTALES

(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.

Sabiendo que la celda unidad completa corresponde a 8 celdas FCC típicas, y que cada celda FCC tiene 4 iones O^{2-} :

$$N^{\circ} O^{2-} = 4 * 8 = 32$$

Y en base a la estequiometría del compuesto:

$$N^{\circ} Be^{2+} = N^{\circ} O^{2-} / 4 = 32 / 4 = 8$$

$$N^{\circ} Al^{3+} = N^{\circ} O^{2-} / 2 = 32 / 2 = 16$$

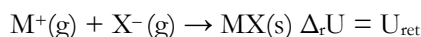
Nº IONES O^{2-} : 32 (48 si utiliza la ayuda) 4 MARCAS PARCIALES

Nº IONES Be^{2+} : 8 (12 si utiliza la ayuda) 4 MARCAS PARCIALES

Nº IONES Al^{3+} : 16 (24 si utiliza la ayuda) 4 MARCAS PARCIALES

12 MARCAS TOTALES

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:



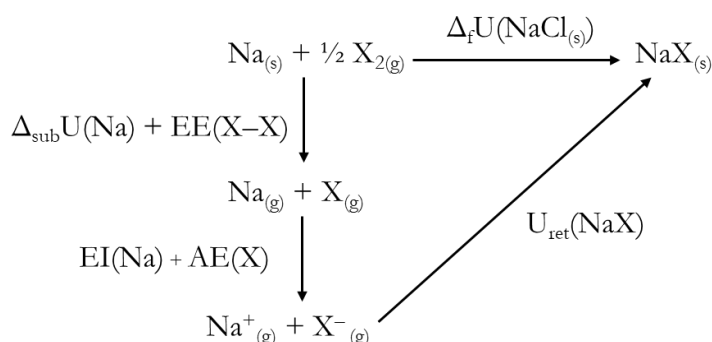


En el caso de **compuestos cuya unión es fuertemente iónica**, la U_{ret} resulta ser **proporcional** al módulo producto de las **cargas** de los iones involucrados (z^+ y z^-) e **inversamente proporcional** a la **suma de los radios iónicos** (r^+ y r^-). Matemáticamente esto podemos describirlo como (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, $\text{EE}(\text{X-X})$ representa la Energía de enlace en los dihalógenos 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**. **5 MARCAS**

- 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.



35^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ

- 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.



3 M POR CADA ESPECIE BIEN ORDENADA. -3M POR CADA UNA INCORRECTA. **9 MARCAS TOTALES**

(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}



3 M POR CADA ESPECIE BIEN ORDENADA. -3M POR CADA UNA INCORRECTA. **9 MARCAS TOTALES**

(j) A diferencia de los haluros de sodio, la U_{ret} de los haluros de Ag (AgX , X = Cl^- , Br^- y I^-) **aumenta en módulo al descender en el grupo**. ¿A qué se debe esto? **Marca con una cruz (X) la opción que consideres correcta. 5M**

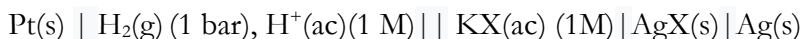
- i. Al descender en el grupo, los X se vuelven más grandes por lo que la distancia entre los centros de los iones Ag y X disminuye.
- ii. Al descender en el grupo, la polarizabilidad del X aumenta por lo que surge una mayor contribución covalente extra en la unión entre Ag-X.
- iii. Al descender en el grupo, la $E_{\text{E}_{\text{X-X}}}$ disminuye por lo que cuesta menos energía formar el AgX.
- iv. Al descender en el grupo, la diferencia de electronegatividad entre Ag y X aumenta, incrementando el carácter iónico del enlace y aumentando la atracción electrostática.

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

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



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^-).



(k) 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: $E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = 0,799\text{V}$

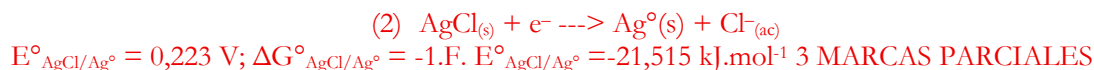
La reacción electroquímica de la celda resulta ser:



(No es necesario que el estudiante escriba la reacción neta de la celda)

3 MARCAS PARCIALES POR ASOCIAR ΔE a $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ}$

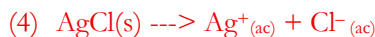
Centrando la atención en la hemirreacción catódica:



Esta reacción puede ser escrita como la suma de dos procesos:



$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = 0,799 \text{ V}$; $\Delta G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = -1.F. E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = -77,087 \text{ kJ mol}^{-1}$ 3 MARCAS PARCIALES



$K_{ps\text{AgCl}}$; $\Delta G^\circ_{K_{ps}} = -RT.\ln(K_{ps})$ 3 MARCAS PARCIALES

Estamos a la búsqueda de la energética del proceso (4)

En consecuencia

$$\Delta G^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} = \Delta G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} + \Delta G^\circ_{K_{ps}} \quad (\text{o sea, } (2) = (3)+(4))$$

$$\Delta G^\circ_{K_{ps}} = \Delta G^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ} - \Delta G^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^\circ} = -21,515 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 77,087 \text{ kJ mol}^{-1} = 55,572 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3 MARCAS PARCIALES

$$K_{ps} = e^{\frac{-\Delta G^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}^\circ}}{R.T}} = e^{\frac{-55572 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}\cdot 298 \text{ K}}}$$

$K_{ps} = 1,81\cdot 10^{-10}$

3 MARCAS PARCIALES POR LLEGAR AL RESULTADO

$K_{ps} = \underline{1,81\cdot 10^{-10}}$ **18 MARCAS TOTALES**



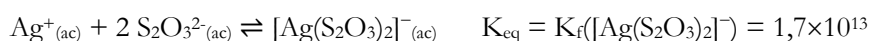
- (l) Para la misma celda previa, pero construida con $X = Br^-$ y $X = I^-$, se tienen lecturas de 0,08 V y -0,152 V, respectivamente. **Ordena de manera creciente los valores de K_{ps} a los haluros de Ag.**

ORDEN CRECIENTE DE LOS K_{ps} (AgX)



3 M POR CADA ESPECIE BIEN ORDENADA. -3M POR CADA UNA INCORRECTA. **9 MARCAS TOTALES**

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:



- (m) 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.

La redisolución completa del sólido permite que sólo tengamos que operar con el equilibrio de formación del $[Ag(S_2O_3)_2]^-$.

A partir de la constante de formación, podemos obtener la concentración de $[Ag^+]$ en equilibrio:

$$[Ag^+] = [Ag(S_2O_3)_2]^- / (K_f [Ag(S_2O_3)_2]^- \cdot [S_2O_3^{2-}]^2) = 0,05 / (1,7 \cdot 10^{13} \cdot 0,05^2) = 1,18 \cdot 10^{-12} M \quad 5 \text{ MARCAS PARCIALES}$$

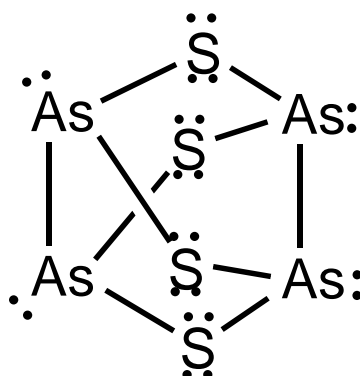
A partir de la Ec. de Nernst podemos obtener el nuevo potencial de la celda:

$$E = E^\circ_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{1}{[Ag^+]}\right) = 0,799V - \frac{8,314 \cdot J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot 298K}{96484 C \cdot mol} \cdot \ln\left(\frac{1}{1,18 \cdot 10^{-12} M}\right) \quad 5 \text{ MARCAS PARCIALES}$$

$$E = 0,094 V \quad 3 \text{ MARCAS PARCIALES POR LLEGAR AL RESULTADO}$$

$$\text{POTENCIAL DE LA CELDA} = \underline{\quad 0,094 \quad} V \quad \mathbf{13 \text{ MARCAS TOTALES}}$$

- (n) 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 unidos 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.



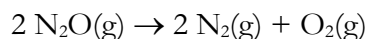
10 Marcas Totales

Si bien esta es la estructura real, cualquier estructura alternativa que cumpla con los criterios definidos en el enunciado estará OK.



Ejercicio 3: La catálisis heterogénea (30 puntos) 87 MARCAS TOTALES

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) Esta reacción resulta ser **espontánea para cualquier temperatura de trabajo**. ¿Cómo esperas que sean los signos de $\Delta_r S$ y $\Delta_r H$? **Marca con una cruz (X)** la opción que consideres **correcta**. **5 MARCAS**

- i. $\Delta_r H < 0$ y $\Delta_r S < 0$.
- ii. $\Delta_r H > 0$ y $\Delta_r S < 0$.
- iii. $\Delta_r H < 0$ y $\Delta_r S > 0$.
- iv. $\Delta_r H > 0$ y $\Delta_r S > 0$.

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.

(b) ¿Por qué crees que los átomos de la superficie resultan ser más reactivos? **Marca con una cruz (X)** la/s opción/es que consideres **correcta/s** (¡puede ser más de una!). **3M C/U. -3M INCORRECTAS. MINIMO 0. TOTAL 6M**

- i. Los átomos de la superficie forman compuestos más estables que los internos.
- ii. Los átomos de la superficie presentan un menor número de coordinación.
- iii. Los átomos de la superficie presentan un mayor número de coordinación.



iii. Los átomos internos no son fácilmente accesibles por los reactivos.

X

v. Los átomos de la superficie están a mayor temperatura que los internos.

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 $N_2O_{(g)}$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $N_2O_{(g)}$ como de área del catalizador (A_{Pt}) variable se muestran en la siguiente tabla:

Exp. N°	$[N_2O]_{(g)} / M$	$A_{Pt} (m^2)$	velocidad inicial / $M \cdot min^{-1}$
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}

(c) Determina el orden de reacción para el $N_2O_{(g)}$.

La ley de velocidad puede escribirse en primera instancia como:

$$v = k \cdot [N_2O]^\alpha A_{Pt}^\beta$$

Dividiendo la Exp.2 y Exp.1, queda

$$v_2 / v_1 = ([N_2O]_2 / [N_2O]_1)^\alpha$$

$$4 = (2)^\alpha$$

Por lo que $\alpha = 2$

ORDEN DE REACCIÓN PARA N_2O : 2

5 MARCAS TOTALES



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

Usando la misma expresión de la ley de velocidad:

$$v = k.[N_2O]^{\alpha}A_{Pt}^{\beta}$$

Dividiendo la Exp.1 y Exp.3, queda

$$v_1 / v_3 = (A_{Pt1} / A_{Pt3})^{\beta}$$

$$4 = (2)^{\beta}$$

Por lo que $\beta = 2$ 5 MARCAS PARCIALES

La ley de velocidad resulta ser entonces:

$$v = k.[N_2O]^2A_{Pt}^2$$
 5 MARCAS PARCIALES

El valor de la constante puede obtenerse a partir de cualquier experiencia. En particular a partir de la experiencia 1:

$$k = v_1 / ([N_2O]_1^2 A_{Pt1}^2) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} / (0,005^2 \text{ M}^2 \cdot 20^2 \text{ m}^4) = 0,32 \text{ M}^{-1} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$$

ORDEN DE REACCIÓN PARA A_{Pt} : 2

LEY DE VELOCIDAD: $v = k.[N_2O]^2A_{Pt}^2$

$k =$ $0,32 \text{ M}^{-1} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{min}^{-1}$ 6 MARCAS PARCIALES (-3M SI LAS UNIDADES NO SON CORRECTAS)

16 MARCAS TOTALES

- (e) 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.

Se tiene que el cociente de las velocidades entre la experiencia 4 e 1 es

$$v_4 / v_1 = k_{(623K)} \cdot [N_2O]^2 A_{Pt}^2 / (k_{(573K)} \cdot [N_2O]^2 A_{Pt}^2) = k_{(623K)} / k_{(573K)}$$

$$k_{(623K)} / k_{(573K)} = 4,59 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} / 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = 1,434$$
 5 MARCAS PARCIALES POR RELACION DE k

Por otro lado, a partir de la Eq. de Arrhenius:

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$E_a = \frac{-R \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = \frac{-8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ln(1,434)}{\left(\frac{1}{623K} - \frac{1}{573K}\right)} = 21397 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$E_a =$ 21,397 8 MARCAS PARCIALES POR RESULTADO

13 MARCAS TOTALES



- (f) Un determinado proceso industrial genera como subproducto una mezcla de gases dentro de los cuales se encuentra $N_2O(g)$ en una concentración inicial de $1 \times 10^{-4} M$. Previo a su venteo a la atmósfera, se requiere que la concentración de $N_2O(g)$ 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 $300^\circ C$.

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

Se requiere que el tiempo de vida media $t_{1/2}$ sea menor o igual a 30 minutos. Dado que el Pt es un catalizador, podemos plantear una constante de pseudo-orden k' y determinar el valor requerido para que se cumpla dicha condición

$$k' = k \cdot A_{Pt}^2 \quad 5 \text{ MARCAS PARCIALES POR PLANTEAR CONDICION PSEUDO-ORDEN}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2 \cdot k' \cdot [N_2O]_0}$$

$$k' = \frac{1}{2 \cdot t_{1/2} \cdot [N_2O]_0} = \frac{1}{2 \cdot 30 \text{ min}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-4} M} = 166,67 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad 5 \text{ MARCAS PARCIALES POR CALCULO DE } k'$$

Por lo que A_{Pt} resulta ser igual a:

$$A_{Pt} = \sqrt{\frac{k'}{k}} = \sqrt{\frac{166,67 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{0,32 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} m^{-2}}} = 22,82 m^2 \quad 5 \text{ MARCAS PARCIALES POR CÁLCULO DE AREA}$$

En caso de haber usado la ayuda brindada por el problema:

$$k' = \frac{\ln(2)}{2 \cdot t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{2 \cdot 30 \text{ min}^{-1}} = 0,0116 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$A_{Pt} = \frac{k'}{k} = \frac{0,0116 \cdot \text{min}^{-1}}{0,1 M^{-1} \cdot \text{min}^{-1} m^{-2}} = 0,116 m^2$$

AREA DE Pt MINIMA = 22,82 m² (0,116 m² si utilizan la ayuda)

15 MARCAS TOTALES

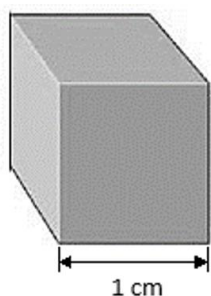
Una forma de aumentar el área disponible de catalizador sin necesidad de utilizar una mayor masa es **reducir el tamaño de las partículas** mediante una molienda más fina. En cada fragmentación de un sólido, se generan nuevas superficies expuestas y, por lo tanto, más sitios activos disponibles para 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:

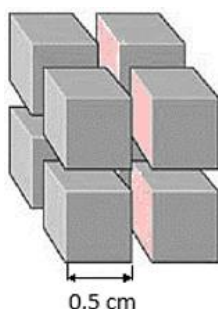


35ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESPUESTAS

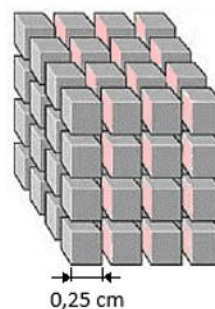
RESERVADO PARA LA OAQ



$$V_1 = (1 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$
$$A_1 = 6 \times (1 \text{ cm})^2 = 6 \text{ cm}^2$$



$$V_2 = 8 \times (0,5 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$
$$A_2 = 8 \times 6 \times (0,5 \text{ cm})^2 = 12 \text{ cm}^2$$



$$V_3 = 64 \times (0,25 \text{ cm})^3 = 1 \text{ cm}^3$$
$$A_3 = 64 \times 6 \times (0,25 \text{ cm})^2 = 24 \text{ cm}^2$$

(g) **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, supóné que se requieren 25 m^2 de superficie.

A partir de la densidad, se obtiene el volumen de Pt total utilizado:

$$V_{\text{Pt total}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{\rho_{\text{Pt}}} = \frac{1 \text{ g}}{21,45 \text{ g.cm}^{-3}} = 0,0466 \text{ cm}^3 \quad 4 \text{ MARCAS POR CALCULO DE } V_{\text{ total}}$$

El $V_{\text{Pt total}}$ y el $A_{\text{Pt total}}$ pueden obtenerse como el producto entre el volumen/área de cada cubo y el total de cubos N :

$$V_{\text{Pt total}} = N \cdot V_{\text{cubo}}$$

$$A_{\text{Pt total}} = N \cdot A_{\text{cubo}}$$

Utilizando el requerimiento de $A_{\text{Pt total}}$ indicado por el enunciado y $V_{\text{Pt total}}$ recién calculado, puede establecerse la siguiente relación:

$$\frac{V_{\text{Pt total}}}{A_{\text{Pt total}}} = \frac{N \cdot V_{\text{cubo}}}{N \cdot A_{\text{cubo}}} = \frac{N \cdot l^3}{N \cdot 6 \cdot l^2} = \frac{l}{6} \quad 4 \text{ MARCAS POR PLANTEAR ESTE RAZONAMIENTO}$$

$$l = 6 \cdot \frac{V_{\text{Pt total}}}{A_{\text{Pt total}}} = 6 \cdot \frac{0,0466 \text{ cm}^3}{22,82 \text{ m}^2 \cdot \frac{10000 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2}} = 1,225 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \equiv 12,25 \text{ nm} \quad (11,18 \text{ nm si utiliza la ayuda}) \quad 4 \text{ MARCAS POR LLEGAR AL RESULTADO}$$

RESULTADO

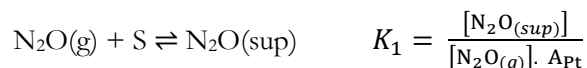
$$\text{LADO MINIMO} = \underline{\underline{12,25}} \text{ nm}$$

12 MARCAS TOTALES



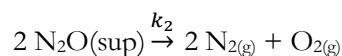
Un posible mecanismo propuesto para esta reacción catalizada por la superficie es el siguiente:

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



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

Los productos son formados en el paso 2, por lo que podemos igualar la velocidad de reacción global a la v_2 .

$$v = v_2 = k_2 [N_2O(sup)]^2 \quad 5 \text{ MARCAS POR PLANTEAR RELACION } v \text{ CON } v_2$$

Podemos aprovechar que el primer paso resulta ser un equilibrio rápido para establecer la condición de pre-equilibrio y así obtener la concentración de N_2O superficial.

$$[N_2O]_{(sup)} = K_1 [N_2O]_{(g)} \cdot A_{Pt} \quad 5 \text{ MARCAS POR PLANTEAR CONDICION PREEQUILIBRIO}$$

Reemplazando en v_2

$$v = v_2 = k_2 K_1^2 \cdot [N_2O(g)]^2 \cdot A_{Pt}^2$$

Puede identificarse que la constante experimental k resulta ser $k_2 K_1^2$. A partir del mecanismo planteado, es posible derivar la ley de velocidad experimental del proceso estudiado, por lo que el mecanismo resulta ser consistente.

5 MARCAS POR OBTENER LEY VELOCIDAD Y CONTRASTAR CON LA EXPERIMENTAL

Expresión de la Ley de Velocidad según el mecanismo propuesto: $v = k_2 K_1^2 \cdot [N_2O(g)]^2 \cdot A_{Pt}^2$

15 MARCAS TOTALES



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{TOTAL} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$C_i = K_H \cdot p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<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	orden uno	orden 2
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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