

Datos:

1 atm \equiv 1,01325 bar \equiv 101325 Pa \equiv 760 Torr; 1 Pa \equiv 1 N m⁻² \equiv 1 J m⁻³

$R = 0,0821 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \equiv 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; 0 °C \equiv 273,15 K

$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$

1 año = 365 d; 1 d = 24 h; 1 h = 60 min; 1 min = 60 s.

1 pm = 10⁻¹² m

Problema 1. (20 Puntos)

En cada uno de los ítems siguientes, marcar con una cruz la respuesta que se considere correcta. No se requiere justificación.

- 1.1. Durante la reacción: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, el cambio de geometría que tiene lugar es:
 ___ triangular a tetraédrica; ___ piramidal a cuadrada plana; X piramidal a tetraédrica.
- 1.2. De los átomos de los elementos químicos siguientes, el de menor primera energía de ionización es: X Ca ___ O ___ N ___ C
- 1.3. Considerar a las especies siguientes como moléculas en estado gaseoso: H₂, Li₂ y Rb₂. ¿Cuál sería la energía de enlace para disociar a las moléculas de Rb₂?:
 ___ 25 kJ/mol X 10,8 kJ/mol ___ 103,24 kJ/mol
- 1.4. De las sustancias siguientes, la de mayor temperatura de fusión es:
 ___ NaF ___ KF ___ CsF X BaO ___ NaCl
- 1.5. De las parejas de especies siguientes, señalar aquella que posea
- 1.5.1. mayor carácter oxidante: ___ MnO₂ X Mn₂O₇
- 1.5.2. mayor carácter reductor: X CrO ___ CrO₃
- 1.6. La especie molecular en la que el átomo central tiene hibridación sp^3d^2 es:
 ___ CH₄ ___ PCl₅ ___ TeCl₄ X SF₆ ___ IF₇
- 1.7. La sustancia molecular de menor temperatura de ebullición es:
 ___ AsH₃(g) X H₂S(g) ___ HBr(g)
- 1.8. Las primeras tres energías de ionización del elemento Z valen: 590; 945 y 4912 kJ/mol.
 La fórmula del ión más probable y estable de Z es:
 ___ Z¹⁺ X Z²⁺ ___ Z³⁺ ___ Z¹⁻
- 1.9. ¿Cuál de los iones isoelectrónicos siguientes tiene radio mayor?
X Cl⁻ ___ K⁺ ___ Ca²⁺
- 1.10. El hidrácido más débil en solución acuosa es:
X HF ___ HCl ___ HBr ___ HI

- 1.11. Sabiendo que las distancias de enlace (expresadas en pm) siguientes: O–O: 148; Mg–O: 215; H–S: 133; S–S: 204, la distancia de enlace aproximada (expresada en pm) Mg–H es:

___182 ___202 X 172.

Cálculos auxiliares para estimar la longitud de enlace Mg–H:

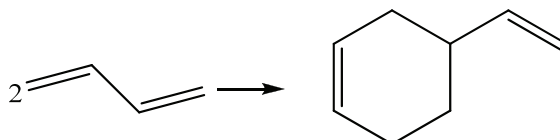
$$\text{Radio Mg} = d(\text{MgO}) - \frac{1}{2} d(\text{O-O}) = 215 - \frac{1}{2} 148 = 141 \text{ pm}$$

$$\text{Radio H} = d(\text{H-S}) - \frac{1}{2} d(\text{S-S}) = 133 - \frac{1}{2} 204 = 31 \text{ pm}$$

$$d(\text{Mg-H}) = 141 + 31 = 172 \text{ pm.}$$

Problema 2. (20 Puntos)

El 1,3-butadieno dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinilciclohexeno:



Se piensa que la reacción ocurre como consecuencia de un choque reactivo entre dos moléculas de 1,3-butadieno.

- 2.1. Sabiendo que las entalpías estándar de combustión a 350 °C del 1,3-butadieno y del 4-vinilciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente, calcular la entalpía estándar de dimerización del 1,3-butadieno a dicha temperatura.

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= 2 \Delta_c H (\text{but}) - \Delta_c H (\text{ciclo}) = \\ &= [2 (-2540) - (-4930)] \text{ kJ/mol} = \\ &= \boxed{-150 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

Se estudió la cinética de esta reacción, hallándose que las constantes de velocidad experimentales a 326 °C y a 388 °C valen $0,0156 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $0,120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

- 2.2. Escribir la ley de velocidad experimental para la reacción de dimerización.

Considerando las unidades de las constantes de velocidad ($=\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y que la velocidad de reacción tiene unidades de concentración sobre tiempo, se deduce que la reacción tiene orden total **2**.

Por lo tanto y suponiendo que el producto no interviene en la ley de velocidad,

$$v = k [1,3\text{-butadieno}]^2$$

- 2.3. Calcular el factor preexponencial de Arrhenius (A) y la energía de activación de la reacción (E_a), suponiéndolos constantes en el intervalo de temperaturas considerado. Recordar que la expresión empírica hallada por Arrhenius es la siguiente: $k = A \exp(-E_a/RT)$.

A partir de las suposiciones del enunciado, resulta:

$$\ln \frac{k_{326}}{k_{388}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{661 \text{ K}} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right) \Rightarrow E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k_{326}}{k_{388}} \right)}{\left(\frac{1}{661 \text{ K}} - \frac{1}{599 \text{ K}} \right)}$$

$$\Rightarrow \boxed{E_a = 108 \text{ kJ/mol}}$$

El factor preexponencial resulta entonces:

$$A = k_{326} \exp(108 \text{ kJ mol}^{-1} / (R 599 \text{ K})) = \boxed{4,1 \times 10^7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}}$$

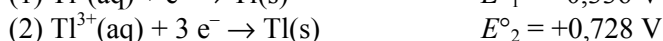
- 2.4. Calcular la energía de activación de la reacción inversa, es decir, la descomposición del 4-vinilciclohexeno en 1,3-butadieno, en el intervalo de temperaturas considerado.

La energía de activación de la reacción inversa será igual a la energía de activación de la reacción directa más la entalpía (aprox.) de la reacción directa cambiada de signo. Así:

$$\begin{aligned} E_a (\text{ciclo} \rightarrow \text{but}) &= -\Delta_r H (\text{but} \rightarrow \text{ciclo}) + E_a (\text{but} \rightarrow \text{ciclo}) = \\ &= 150 \text{ kJ/mol} + 108 \text{ kJ/mol} = \boxed{258 \text{ kJ/mol}}. \end{aligned}$$

Problema 3. (30 Puntos)

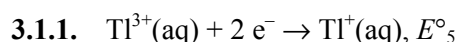
El talio combinado puede exhibir dos estados de oxidación: talio(I) y talio(III). Por otra parte, los iones yoduro pueden combinarse en solución acuosa con yodo para formar iones triyoduro, I_3^- . Los potenciales de reducción estándar para algunas reacciones de relevancia son:



$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K.$$

La constante de equilibrio para la reacción (4): $\text{I}_2(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{I}_3^-(\text{aq})$ vale $K_4 = 0,459$ a 25°C , temperatura que se considerará constante de aquí en más.

3.1. Calcular el potencial de reducción estándar para las hemirreacciones siguientes:

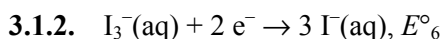


La reacción solicitada se obtiene como suma de las reacciones (2) + (-1))

$$\Rightarrow \Delta G^\circ(5) = \Delta G^\circ(2) - \Delta G^\circ(1) \Rightarrow$$

$$-2 F E^\circ(5) = -3 F E^\circ(2) + F E^\circ(1) \Rightarrow$$

$$E^\circ(5) = \frac{3 E(2) - E(1)}{2} = \boxed{1,26 \text{ V}}$$



La reacción solicitada se obtiene como suma de las reacciones (3) + (-4))

$$\Rightarrow \Delta G^\circ(6) = \Delta G^\circ(3) - \Delta G^\circ(4) \Rightarrow$$

$$-2 F E^\circ(6) = -2 F E^\circ(3) + RT \ln (1/K_4) \Rightarrow$$

$$E^\circ(6) = E^\circ(3) - \frac{RT}{2F} \ln K_4 = \boxed{0,550 \text{ V}}$$

- 3.2. Escribir fórmulas empíricas para todos los compuestos teóricos neutros que contengan un ion talio en cualesquiera de sus dos estados de oxidación y el número adecuado de aniones yoduro y/o triyoduro. *Ejemplo: TII₃.*

Además del ejemplo, que no cuenta en la corrección,

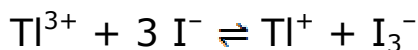
TII, TII₅, TII₇, TII₉

La fórmula empírica dada como ejemplo en el ítem 3.2. en realidad podría pertenecer a dos compuestos isómeros distintos: Tl³⁺(I₃⁻) o Tl⁺(I₃⁻). *Aquí se usaron paréntesis al solo efecto de mostrar claramente los estados de oxidación del talio y las identidades de los aniones yoduro y triyoduro.*

- 3.3. Basándose en los potenciales de reducción estándar, ¿cuál de los dos compuestos, Tl³⁺(I₃⁻) o Tl⁺(I₃⁻), es el más estable en condiciones estándar?

El más estable es el Tl⁺(I₃⁻), ya que $E^\circ(5) > E^\circ(6)$ ó $E^\circ(3)$.

- 3.4. Escribir una ecuación química balanceada que represente al equilibrio de isomerización en fase acuosa.



La formación de iones TlI₄⁻ puede desplazar al equilibrio anterior. Por ejemplo, la constante de equilibrio de formación de iones TlI₄⁻, Tl³⁺ + 4 I⁻ → TlI₄⁻ (reacción 7) vale $K_7 = 5,01 \times 10^{35}$.

- 3.5. Escribir la reacción que ocurre cuando una solución del isómero más estable se trata con exceso de solución acuosa de KI. Calcular la constante de equilibrio para esta reacción.



La reacción se puede obtener como $(-(5)+(6)+(7)) \Rightarrow$

$$\Delta G^\circ(8) = -\Delta G^\circ(5) + \Delta G^\circ(6) + \Delta G^\circ(7) \Rightarrow$$

$$\Delta G^\circ(8) = 2 F E^\circ(5) - 2 F E^\circ(6) - RT \ln K_7 =$$

$$= 243,1 \text{ kJ/mol} - 106,1 \text{ kJ/mol} - 203,8 \text{ kJ/mol}$$

$$= \underline{\underline{-66,8 \text{ kJ/mol}}}$$

Por lo tanto, $K_8 = \exp(-\Delta G^\circ(8)/RT) = 4,96 \times 10^{11}$.

La solución del isómero más estable se trató con un reactivo fuertemente básico, observándose la precipitación de una sustancia de color negro donde el talio tenía estado de oxidación +3. Luego de secar el precipitado, se determinó que éste contenía 89,5 % en masa de talio.

- 3.6. (a) ¿Cuál es la fórmula empírica de este compuesto? Mostrar los cálculos que justifiquen la fórmula propuesta.
(b) Escribir una ecuación química razonable que represente a la reacción por la cual se obtiene dicho compuesto.

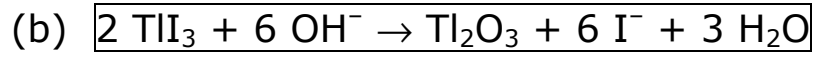
(a) Según los datos provistos, suponiendo que el compuesto tiene fórmula Tl_aX_b (donde b sea probablemente igual a 3), se cumple la relación siguiente:

$$\frac{a \cdot 204,4}{a \cdot 204,4 + b \cdot M(X)} = 0,895$$

Para $b=3$ y $a=1$, $M(X)=8,00$ g/mol (no hay elementos con esa masa molar)

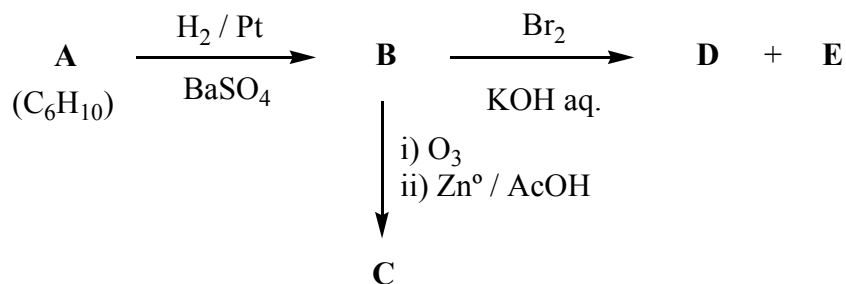
Para $b=3$ y $a=2$, $M(X)=16,0$ g/mol (se trata del oxígeno)

⇒ que la fórmula del compuesto es Tl_2O_3 .

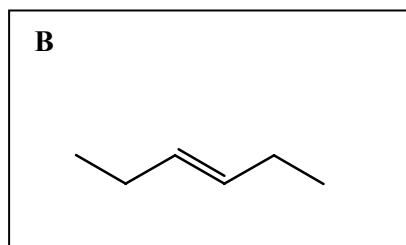
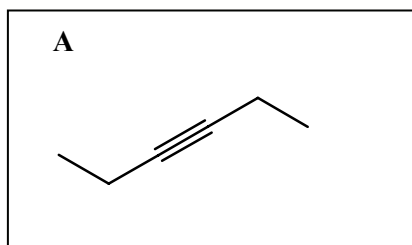


Problema 4. (30 Puntos)

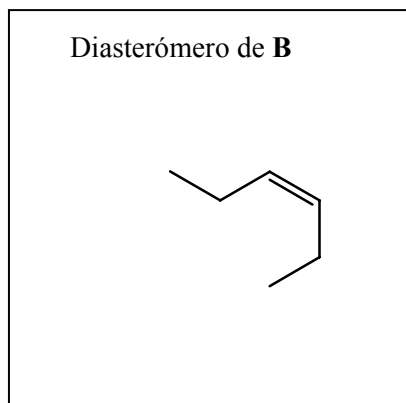
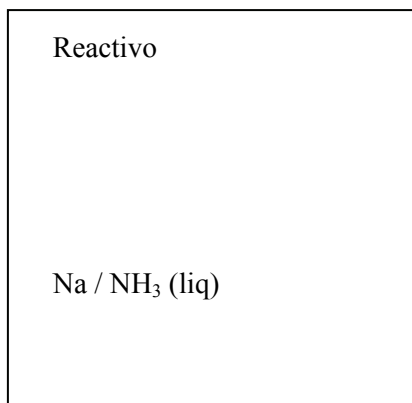
En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo la secuencia de reacciones que se indica en el esquema siguiente:



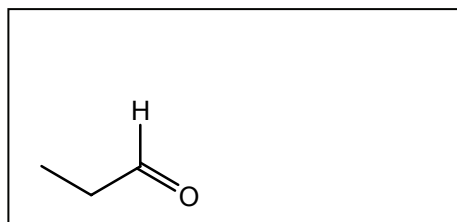
4.1. Dibujar las fórmulas estructurales de los compuestos **A** y **B**.



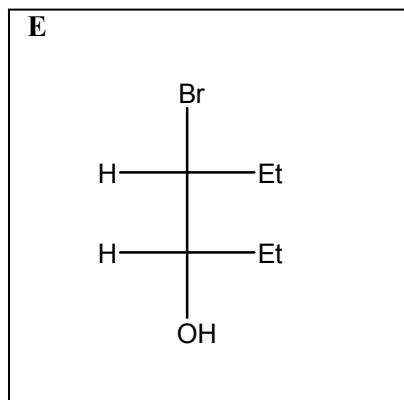
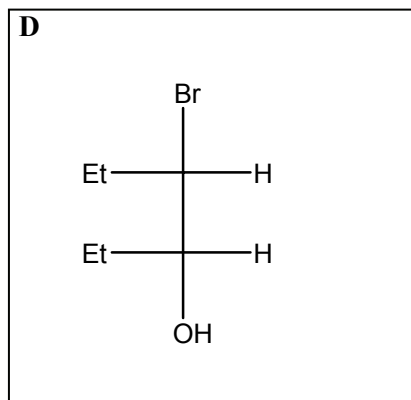
4.2. ¿Qué reactivo podría emplearse para obtener el diastereómero de **B**? Escribir la fórmula del reactivo necesario y la fórmula estructural del diastereómero de **B** en los casilleros correspondientes.



4.3. Dibujar la fórmula estructural del compuesto **C** en el casillero correspondiente.



4.4. Dibujar las fórmulas estructurales de los compuestos **D** y **E** en proyección de Fischer en los casilleros correspondientes.



4.5. ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los compuestos **D** y **E**? Marcar con una cruz (X) la respuesta que se considere correcta en el casillero correspondiente.

i) diastereómeros

ii) enantiómeros
(3 Marcas)

iii) isómeros ópticos
(3 Marcas)

iv) isómeros geométricos

4.6. Mostrar el mecanismo de reacción involucrado en la formación del compuesto **D**.

