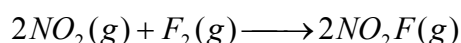




Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles. En todos los problemas, considere que los gases presentan comportamiento ideal.

Problema 1 (35 Puntos)

Se realizaron experimentos para determinar la cinética de la siguiente reacción que tiene lugar en fase gaseosa, dentro de un reactor de volumen constante, termostatzado a 27°C.



(a) ¿Es posible conocer las concentraciones de todas las especies gaseosas presentes en el sistema en todo momento luego de iniciada la reacción, midiendo la dependencia temporal de la presión total? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i. No, puesto que la presión total del sistema está relacionada con todas las especies y de ese modo no puedo obtener información de cada especie en particular.

ii. Si, siempre y cuando conozca también las presiones iniciales de los reactivos y productos.

iii. Si, puesto que conociendo la presión total del sistema, es posible determinar en todo tiempo las presiones parciales de reactivos y productos, puesto que la estequiometría del problema es conocida.

iv. Si, puesto que la presión total va a estar dada fundamentalmente por el producto, ya que posee un volumen molecular mayor que los reactivos.

3 PUNTOS

Se determinaron los parámetros cinéticos de la reacción realizando 3 experimentos independientes y empleando el método de las velocidades iniciales:



Experimento	$(NO_2)_0 / M$	$(F_2)_0 / M$	$v_0 / M.s^{-1}$
1	1×10^{-3}	5×10^{-3}	1.9×10^{-4}
2	1×10^{-3}	1×10^{-3}	3.8×10^{-5}
3	2×10^{-3}	1×10^{-2}	7.6×10^{-4}

En base a los resultados presentados en la tabla anterior:

- (b) Determine el orden de reacción respecto a cada reactivo y la constante de velocidad del proceso a 27°C.

A partir de los experimentos 1 y 2, en donde sólo varía la concentración de F_2 , se tiene que el orden respecto a Flúor es 1. Análogamente, pero a partir de los experimentos 2 y 3 (por ejemplo), en donde varía la concentración de NO_2 , se tiene que el orden respecto a NO_2 también es 1.

De ese modo, la reacción es de orden 1 en cada reactivo y de orden 2 global.

$$k[F_2]^1[NO_2]^1 = v$$

(6 PUNTOS PARCIALES)

A partir de alguno de los experimentos (por ejemplo el 1), se encuentra que la constante vale:

$$k = \frac{v_0}{[F_2]_0[NO_2]_0} = \frac{1.9 \times 10^{-4} M.seg^{-1}}{(1 \times 10^{-3} M)(5 \times 10^{-3} M)} = 38 M^{-1}seg^{-1}$$

(6 PUNTOS PARCIALES. SI EL PARTICIPANTE LLEGA AL NÚMERO CORRECTO PERO NO COLOCA LAS UNIDADES CORRECTAS DE LA CONSTANTE, ESTE ITEM VALE SOLO 1 PUNTO PARCIAL)

(PUNTOS TOTALES = 12)

Se han propuesto los siguientes dos mecanismos para esta reacción.

Mecanismo 1	Mecanismo 2
$NO_2(g) + F_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_2F(g) + F(g)$	$F_2(g) \xrightarrow{k_1} 2F(g)$
$F(g) + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO_2F(g)$	$F(g) + NO_2 \xrightarrow{k_2} NO_2F(g)$



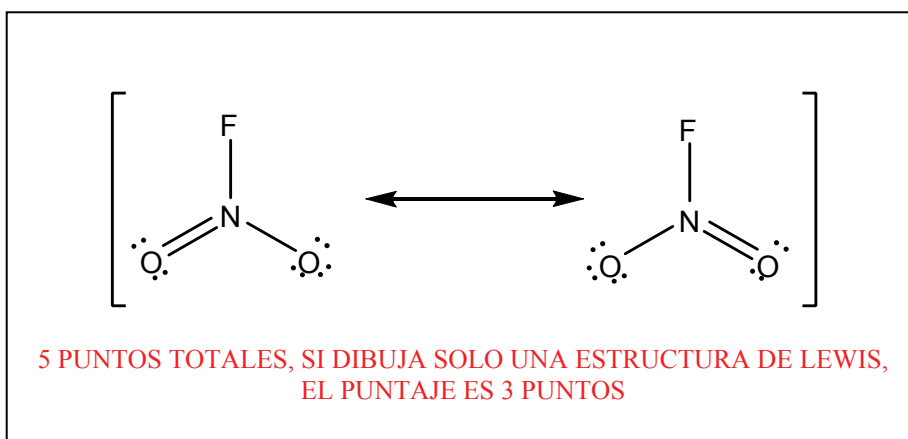
(c) Respecto a estos mecanismos y a los resultados experimentales, marca con una cruz

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

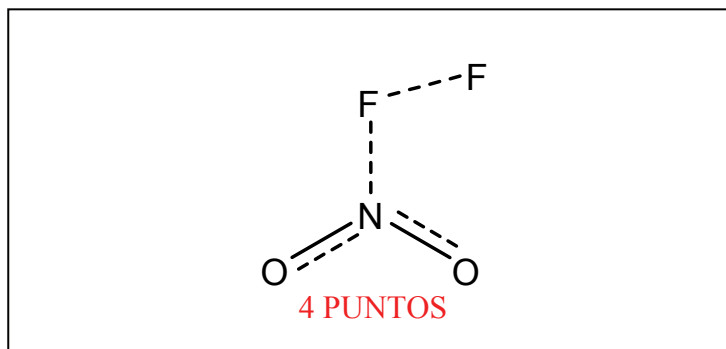
- i. El Mecanismo 1 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo postula que la reacción se produce en dos etapas.
- ii. El Mecanismo 2 no es consistente con los resultados experimentales hallados, puesto que el mismo implica que la velocidad de formación de NO_2F no depende de la concentración de NO_2 .
- iii. El Mecanismo 1 es consistente con los resultados experimentales, lo cual se puede observar claramente realizando la suposición de que el paso 1 es el limitante de la velocidad.
- iv. El Mecanismo 2 no tiene sentido puesto que el mismo NO postula la colisión directa de los reactivos, la cual necesariamente se produce porque son las especies de mayor concentración, al menos a tiempos cortos.

2 PUNTOS CADA CORRECTA. SI MARCA ALGUNA INCORRECTA, CERO PUNTOS. SI MARCA LAS DOS, 5

(d) Dibuja la estructura de Lewis del producto, NO_2F .



(e) ¿Cómo imaginas al Complejo Activado del Paso 1 para el Mecanismo 1? Dibuja su estructura.



(a) Teniendo en cuenta que a tiempos largos el sistema alcanza el equilibrio, y que el ΔH de la reacción vale $-100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indica cómo se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de la reacción en las siguientes condiciones, marcando con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i. Aumento de la temperatura.

▪ El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.

▪ El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.

▪ No se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.

▪ Ninguna de las anteriores.

2 PUNTOS

ii. Aumento de la concentración inicial de NO_2 .

▪ El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.

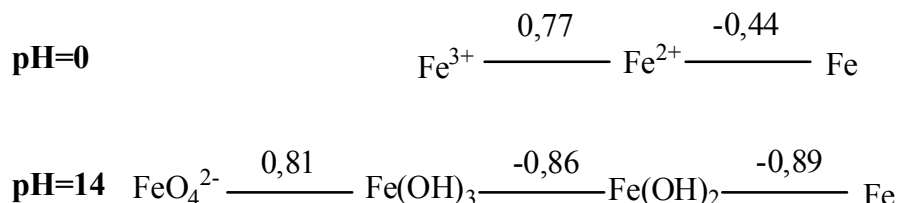
▪ El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.



- No se altera la posición de equilibrio y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.
 - Ninguna de las anteriores. **2 PUNTOS**
- iii.** Aumento de la concentración inicial de NO_2F .
- El equilibrio se desplaza a reactivos y la velocidad inicial de formación de productos disminuye.
 - El equilibrio se desplaza a productos y la velocidad inicial de formación de productos aumenta.
 - El equilibrio se desplaza hacia reactivos y la velocidad inicial de formación de productos no cambia.
 - Ninguna de las anteriores. **2 PUNTOS**

**Problema 2 (40 Puntos)**

Teniendo en cuenta el siguiente diagrama de Látimer para el Hierro (a 298 K):

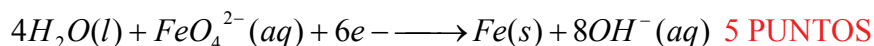


(a) Respecto al radio iónico de los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} , marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

- i. El radio del Fe^{3+} es mayor que el radio del Fe^{2+} puesto que al poseer más carga, el Fe^{3+} posee un defecto de electrones, lo cual permite que los electrones de la capa de valencia puedan alejarse del núcleo.
- ii. El radio del Fe^{3+} es igual al radio del Fe^{2+} puesto que ambas especies involucran al mismo metal.
- iii. El radio del Fe^{3+} es menor al radio del Fe^{2+} , puesto que al tener mayor carga, en el Fe^{3+} se produce una contracción de la nube electrónica.
- iv. El radio del Fe^{3+} es mayor al radio del Fe^{2+} , puesto que la capa de valencia del Fe^{2+} posee más electrones que la del primero, lo cual genera que dichos electrones sientan una mayor carga nuclear efectiva y de ese modo aumenten su distribución radial.

2 PUNTOS

(b) Escriba la hemireacción de reducción de FeO_4^{2-} a Fe, balanceada.





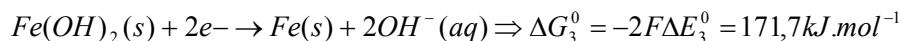
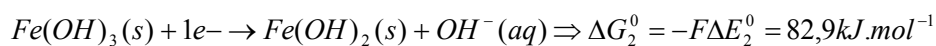
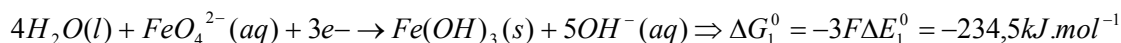
(c) Marca con una cruz (X) la afirmación que consideres correcta:

- i. A pH=0, Fe^{3+} y Fe^0 comproporcionan para dar Fe^{2+} .
- ii. A pH=0, Fe^{2+} dismuta para dar Fe^{3+} y Fe^0 .
- iii. A pH=0, Fe^{2+} y Fe^0 comproporcionan para dar Fe^{3+} .
- iv. A pH=0, termodinámicamente puede existir una mezcla de las tres especies (Fe^{3+} , Fe^{2+} y Fe^0)

4 PUNTOS

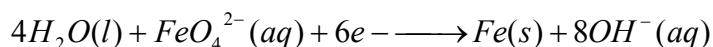
(d) Calcule el potencial de reducción de la cupla FeO_4^{2-}/Fe , a pH=14 y 298 K.

A partir de los diagramas de Látimer, tengo información respecto a las energías libres de las siguientes reacciones (Hay que trabajar con energía Libre y no con potenciales de reducción porque G es función de estado pero E no)



(7 PUNTOS PARCIALES POR ESCRIBIR LAS HEMIREACCIONES Y LOS ΔG ASOCIADOS)

La reacción descrita como la suma de las tres reacciones anteriores ES la hemireacción de reducción de FeO_4^{2-} hasta Fe. De ese modo, se puede calcular ΔG y consecuentemente ΔE .



$$\Delta G^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = 20,265kJ.mol^{-1}$$

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{20265J.mol^{-1}}{6 \times 96500C.mol^{-1}} = -0,035V$$

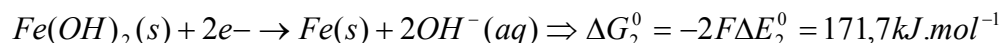
(5 PUNTOS PARCIALES POR CALCULAR ΔE)

(12 PUNTOS TOTALES)



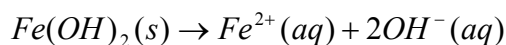
(e) Calcule el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a 298 K.

A partir de los diagramas de Látimer en medio ácido y básico, tengo información termodinámica de las siguientes hemirreacciones:



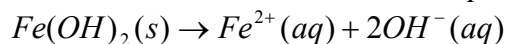
(4 PUNTOS PARCIALES)

A partir de restarle la ecuación (1) a la ecuación (2), se tiene la siguiente reacción:



(4 PUNTOS PARCIALES)

Finalmente, vinculando ΔG con la constante de equilibrio de la reacción, se tiene que:



$$\Rightarrow \Delta G_3^0 = -RT \ln K_{ps} \Rightarrow K_{ps} = \exp\left(-\frac{\Delta G_3^0}{RT}\right) = 6,07 \times 10^{-16}$$

(3 PUNTOS PARCIALES) / (11 PUNTOS TOTALES)

(f) Sabiendo que el K_{ps} del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ es $2,79 \times 10^{-39}$, determine el pH al cual precipita una solución 1×10^{-3} M de Fe^{3+} .



Tengo el valor del K_{ps} para el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, por lo que busco un pH en el cual precipite dicho hidróxido, a partir de una solución $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de Fe^{3+} .

En el pH exacto en que precipita el hidróxido, puedo considerar $Q_{ps} = K_{ps}$ (solución saturada), y por lo tanto:

$$Q_{ps} = K_{ps} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 2,79 \times 10^{-39}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2,79 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-3}}} = 1,40 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$\Rightarrow pOH = -\log[\text{OH}^-] = 11,85$$

$$\Rightarrow pH = 14 - pOH = 2,15$$

(6 PUNTOS)

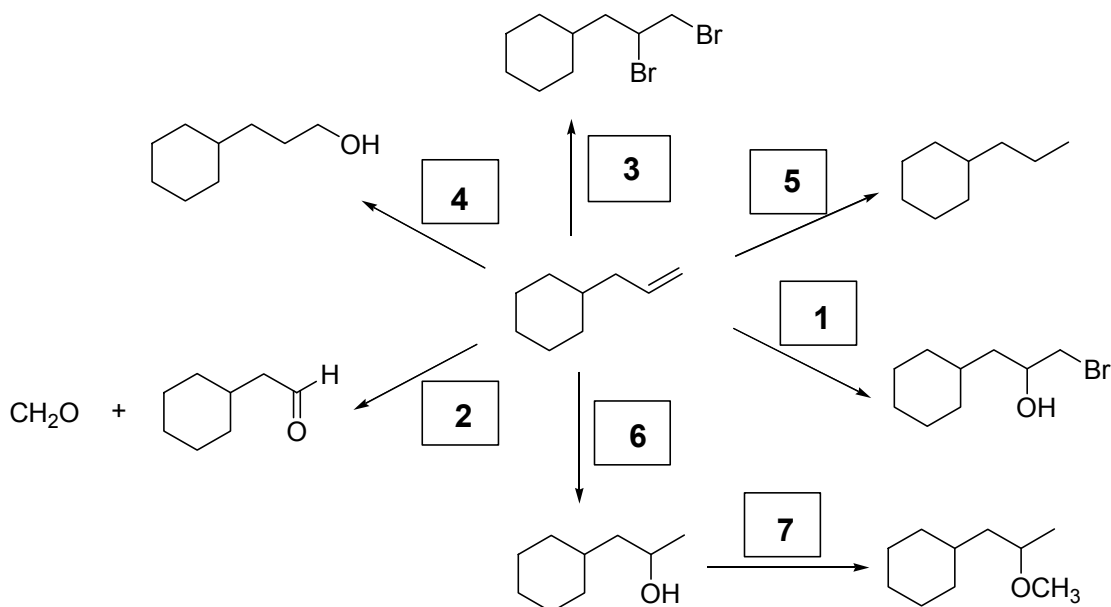
Problema 3. (25 Puntos)

XX Marcas Totales

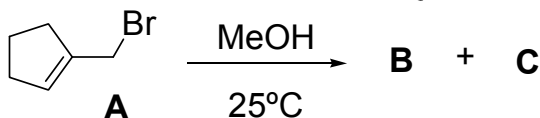
(a) Tú cuentas con los siguientes reactivos:

- (1) $\text{Br}_2 / \text{NaOH}$ (2) i) $\text{O}_3 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$; ii) $\text{Zn}^0 / \text{AcOH}$ (3) $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$
(4) i) $\text{B}_2\text{H}_6 / \text{THF}$; ii) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{KOH}$ (5) H_2 / Pt (6) $\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}$ (7) i) $\text{NaH} / \text{éter}$; ii) $\text{MeI} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$

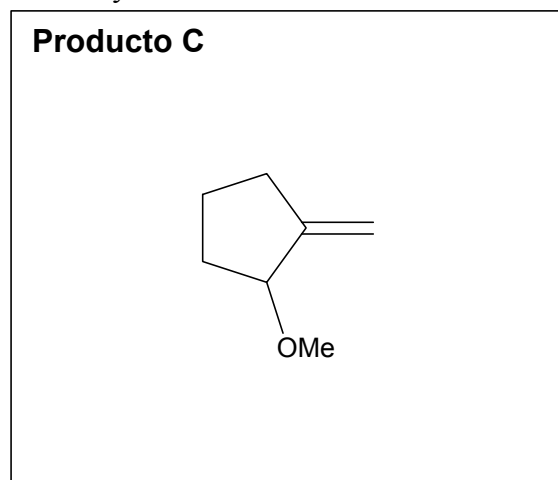
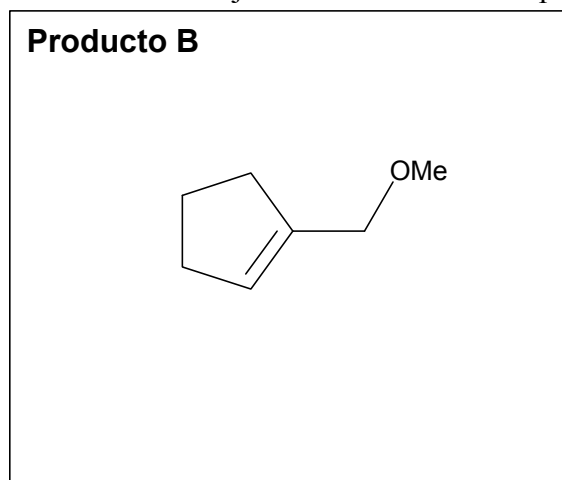
Escribe el número de identificación del reactivo en el correspondiente casillero para cada transformación química.



(b) La reacción de solvólisis consiste en hacer reaccionar un halogenuro de alquilo con un solvente polar prótico. En el laboratorio de la OAQ se realizó la siguiente experiencia:



i- Dibuja las estructuras de los productos B y C.

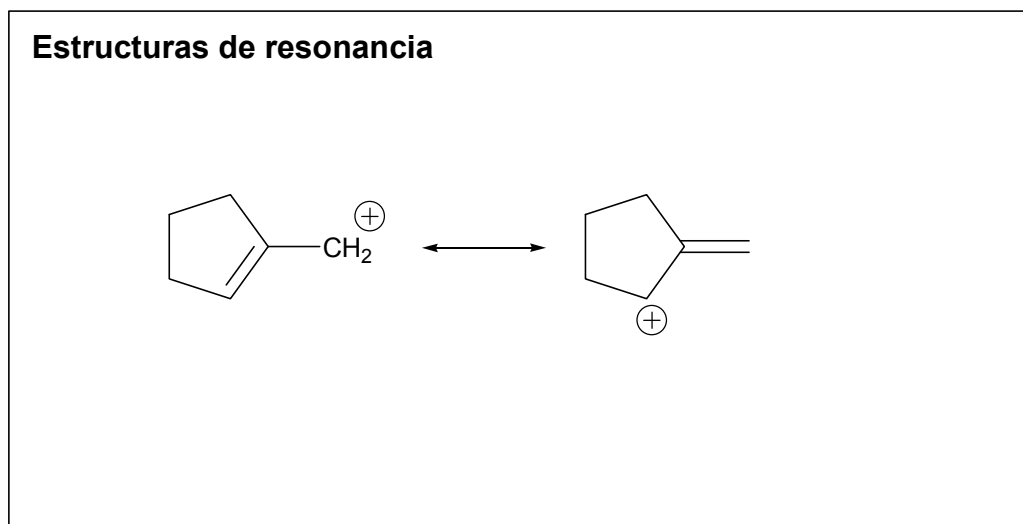


ii- ¿Cuál es el mecanismo de reacción involucrado en la reacción de solvólisis? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente casillero.

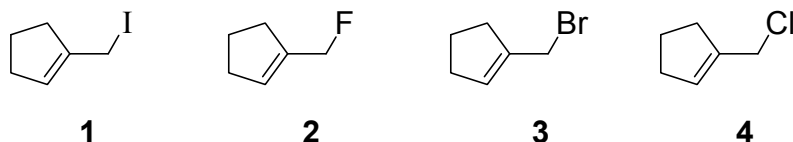
- | | | | | | |
|-------------------|--------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| a) E ₂ | <input type="checkbox"/> | b) S _N 1 | <input checked="" type="checkbox"/> | c) Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> |
| d) E ₁ | <input type="checkbox"/> | e) S _N 2 | <input type="checkbox"/> | | |



- iii- Durante la reacción de solvólisis se genera un intermediario responsable de dar los productos **B** y **C**. Dibuja las estructuras de resonancia de dicho intermediario en el correspondiente recuadro.



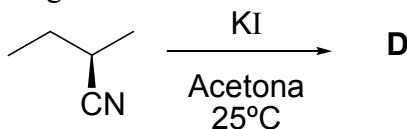
- iv- Suponte que tú cuentas con los siguientes compuestos:



y a cada uno de ellos le practicas la reacción de solvólisis. ¿Cuál será el orden creciente de reactividad frente al MeOH? Escríbelo en el recuadro.

2 << 4 < 3 < 1

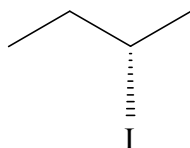
- v- Se lleva a cabo la siguiente reacción.



Dibuja la estructura del producto **D** en el correspondiente recuadro.



Producto D



vi- ¿Cuál es la configuración absoluta del centro estereogénico presente en el producto **D**? Marca con una cruz (**X**) la respuesta que tú consideres correcta en el correspondiente casillero.

a) Configuración **R**

b) Configuración **S**