



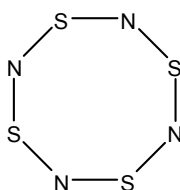
---

**Nota:** En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

---

**Problema 1 (20 Puntos)**

Cuando se burbujea  $\text{NH}_3$  en una solución de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  se genera un sólido rojo explosivo,  $\text{S}_4\text{N}_4$ , molécula en la que la *conectividad* de los átomos que la conforman es la siguiente:



- (a) Escriba la ecuación balanceada de formación de  $\text{S}_4\text{N}_4$  a partir de  $\text{NH}_3$  y  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . (Dato: Como subproducto de la reacción se genera  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{S}_8$ )
- (b) Teniendo en cuenta la conectividad presentada anteriormente, describa la estructura electrónica de la molécula de  $\text{S}_4\text{N}_4$  encontrando al menos dos estructuras resonantes de Lewis que contribuyan al enlace significativamente.

Las moléculas de  $\text{S}_4\text{N}_4$  poseen una química muy interesante, incluyendo tanto reacciones de reducción como de oxidación frente a diferentes agentes químicos. Los siguientes casos se presentan para ejemplificar este hecho:

- El tratamiento de  $\text{S}_4\text{N}_4$  con un exceso de  $\text{AsF}_5$  en  $\text{SO}_2$ , genera la sal  $[\text{S}_4\text{N}_4][\text{AsF}_6]_2$ , generando como subproducto  $\text{AsF}_3$ .
  - El tratamiento de  $\text{S}_4\text{N}_4$  con exceso de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en metanol genera  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ .
- (c) Describa empleando estructuras de Lewis, la distribución electrónica en la molécula de  $\text{S}_4\text{N}_4\text{H}_4$ . Suponga que los hidrógenos se encuentran enlazados a los nitrógenos.
- (d) Describa mediante la TREPEV, la geometría molecular esperada para la molécula de  $\text{AsF}_5$ .
- (e) Describa la estructura del  $\text{SO}_2$  empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Determine el número de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  en la molécula, y la hibridización del átomo central.



**Problema 2 (20 Puntos)**

Una magnitud que suele emplearse para analizar las desviaciones de la idealidad de sistemas gaseosos, es el *factor de compresibilidad*,  $Z$ , definido según:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT}$$

En el caso de que el sistema obedezca las leyes de gases ideales, es claro que  $Z=1$  independientemente de la presión y la temperatura de trabajo. En gases reales, sin embargo, generalmente  $Z \neq 1$  y las desviaciones de  $Z$  respecto del valor 1 para un dado sistema, permite cuantificar la magnitud de las interacciones intermoleculares (attractivas y repulsivas) presentes en el mismo.

A presiones bajas, el factor de compresibilidad de un gas puede ser modelado empleando la siguiente ecuación:

$$Z \cong 1 + B \left( \frac{p}{RT} \right)$$

En la ecuación anterior,  $B$  es una *constante* propia de cada gas, y posee las siguientes características:

- $B$  sólo depende de la temperatura.
- Empleando la ecuación de estado de Van der Waals (VdW), se puede deducir que  $B = b - \frac{a}{RT}$  ( $b$  y  $a$  son los parámetros de la ecuación de estado de VdW).

Para el  $N_2$ , los parámetros de VdW son  $a = 1,346 \text{ atm}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{dm}^6$  y  $b = 0,0385 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

(a) Calcule el valor de  $Z$  para el  $N_2$ , en las siguientes condiciones:

- i.  $T = 298 \text{ K}$  y  $p = 60 \text{ atm}$ .
- ii.  $T = 426 \text{ K}$  y  $p = 60 \text{ atm}$ .



iii.  $T = 700\text{K}$  y  $p = 60\text{ atm}$ .

(b) Realizando un análisis de los diferentes valores que pueden tomar  $Z$  y  $B$ , marca con una cruz (X) la afirmación que consideres correcta:

i. Si  $Z < 1$ :

a. En el sistema predominan las atracciones, puesto que  $Z < 1$  implica que la presión del sistema es menor que la presión de un sistema ideal de similares características,

lo que genera que  $\frac{P_{real} \bar{V}}{RT} < \frac{P_{ideal} \bar{V}}{RT}$

b. En el sistema predominan las repulsiones, puesto que  $Z < 1$  implica que la presión del sistema es mayor a la presión de un sistema ideal de similares características,

lo que genera que  $\frac{P_{real} \bar{V}}{RT} > \frac{P_{ideal} \bar{V}}{RT}$

c. El sistema se comporta idealmente.

ii. Si  $B > 0$ :

a. En el sistema predominan las repulsiones, puesto que un valor de  $B$  positivo genera que  $Z > 1$ .

b. En el sistema predominan las atracciones, puesto que un valor de  $B$  positivo genera que  $Z < 1$ .

c. En el sistema las interacciones pueden despreciarse.

(c) La siguiente tabla muestra valores experimentales de  $B$  para diferentes sustancias a diferentes temperaturas:



Gas	$B / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
	T= 273K	T= 600K
Ar	-21,7	11,9
Xe	-153,7	-19,6
N <sub>2</sub>	-10,5	21,7
CO <sub>2</sub>	-149,7	-12,4

- i. ¿Por qué el valor absoluto (módulo) de  $B$  a 273K del Ar es menor que el del Xe?. Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:
- Porque las interacciones intermoleculares en el Xe son menos eficientes que en el Ar, debido al mayor volumen molecular del primero.
  - Porque las interacciones intermoleculares en el Xe son más eficientes que en el Ar, debido a que el primero posee mayor volumen molecular, generando que las interacciones de tipo Van der Waals sean más intensas.
  - Los gases nobles como el Ar y el Xe, no presentan interacciones intermoleculares, por lo que  $B$  debería valer cero, y los valores presentados deben ser incorrectos.
- ii. ¿Por qué el valor de  $B$  para los diferentes gases aumenta con la temperatura? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:
- El valor de  $B$  aumenta con la Temperatura debido a que a mayor temperatura, se vuelven más eficientes las interacciones de tipo atractiva, lo que genera que  $B$  aumente y consecuentemente  $Z$  también lo haga.
  - El valor de  $B$  aumenta con la Temperatura debido a que a mayor temperatura, se vuelven menos eficientes las



interacciones atractivas, por lo que las repulsiones se vuelven predominantes y  $Z$  aumenta.

- c. El valor de  $B$  aumenta con la Temperatura debido a que a mayor temperatura, el sistema se vuelve cada vez más ideal.

**Problema 3 (30 Puntos)**

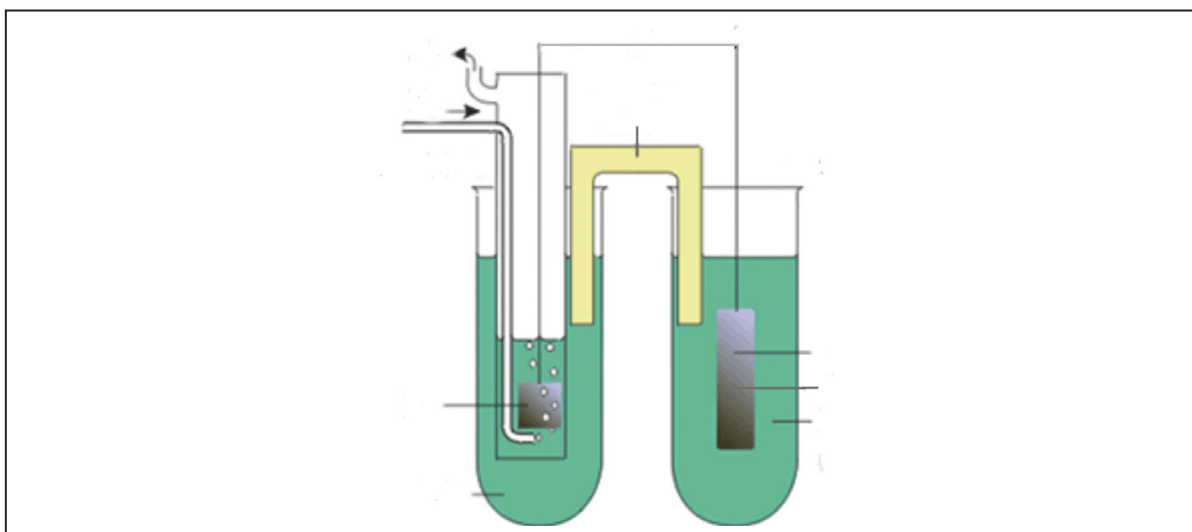
Considere la siguiente celda electroquímica:



Para la misma, la diferencia de potencial medida en condiciones estándar es 356 mV a 298K.

(Nota: A lo largo de todo el ejercicio, considere al ácido sulfúrico un ácido diprótico fuerte)

- (a) Escriba las hemirreacciones de oxidación, reducción y la reacción química global del proceso.
- (b) Complete el siguiente esquema de la celda, indicando: electrodos (cátodo y ánodo), identidad de las especies presentes (sólidos, soluciones y gases), puente salino, y sentido de circulación de los electrones.





(c) Calcule el producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  a 298K.

Dato:  $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$ .

(d) Calcule la concentración de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en una solución saturada de  $\text{PbSO}_4(\text{s})$  a 298K.

Si no pudo calcular el  $K_{ps}$  en el ítem anterior, considere  $K_{ps} = 10^{-6}$ .

Se midió el potencial estándar de la celda en función de la temperatura, utilizando una concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  igual a 1M y una presión de hidrógeno de 1 bar, obteniéndose los siguientes valores:

T / K	298	318
$\Delta E$ / V	0,356	0,359

(e) Estime el cambio de entalpía en dicho rango de temperaturas, empleando la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{K_{eq}(T_2)}{K_{eq}(T_1)}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

**Nota:** Si no pudo calcular  $\Delta H$  en el ítem anterior, para los siguientes ítems considere que

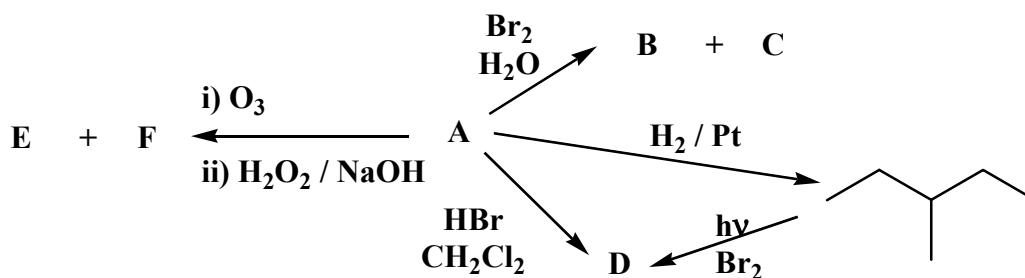
$$\Delta H = -100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

(f) Estime el valor de la diferencia de potencial en las mismas condiciones de concentraciones y presiones que el ítem anterior, pero a 340 K.

(g) Estime el valor de  $\Delta S$  de la reacción en el rango de temperaturas analizado.

#### **Problema 4 (30 Puntos)**

(a) Con el objeto de determinar la estructura del compuesto **A**, se realizaron las reacciones que se muestran en el esquema:



(i) Deduzca las estructuras de los compuestos A – F y dibújelos en los correspondientes recuadros, indicando cuando corresponda, la estereoquímica.

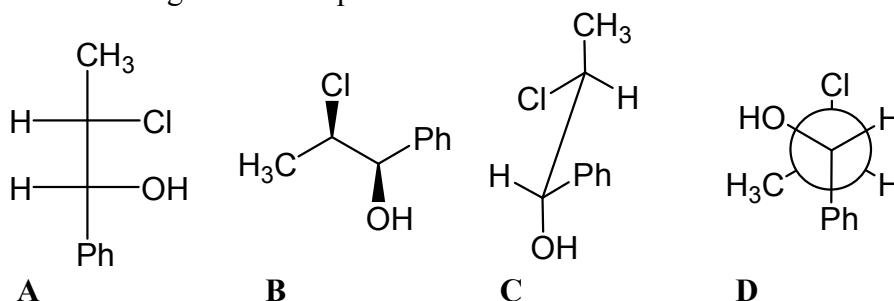
(ii) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que existe entre los compuestos B y C? Marca con una cruz (X) tu respuesta correcta en los correspondientes casilleros.

- |  |                          |   |                          |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| (i) Son un par de isómeros geométricos | <input type="checkbox"/> | (iii) Son un par de enantiómeros          | <input type="checkbox"/> |
| (ii) Son un par de diasterómeros       | <input type="checkbox"/> | (iv) Son un par de compuestos <i>meso</i> | <input type="checkbox"/> |

(iii) ¿Qué productos E y F se hubieran obtenido si al compuesto A se lo hubiera tratado con: (i)  $\text{O}_3$  y luego, (ii)  $\text{Zn}^0 / \text{AcOH}$ ? Dibuja los productos por ti esperados en los correspondientes recuadros.

(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción en la transformación de 3-metilpentano en el compuesto D.

(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



(i) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta.



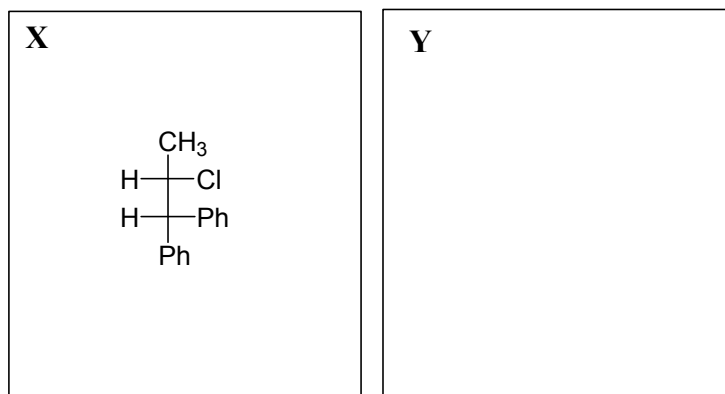
(i) Los compuestos **B** y **C**  
son enantiómeros

(iii) Los compuestos **B** y **D**  
son diastereómeros

(ii) Los compuestos **A** y **D**  
son enantiómeros

(iv) Los compuestos **A** y **C**  
son enantiómeros

**(ii)** El tratamiento del compuesto **X** con EtOK / EtOH a 72°C da un único compuesto **Y**.  
Dibuja la estructura del producto **Y** en el correspondiente recuadro.



**(iii)** Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **X** en **Y** en el correspondiente recuadro.





**ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES**

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \equiv 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$p_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$\Pi = i.cRT$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
<i>Para una reacción <math>aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)</math>, <math>K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}</math></i>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<i>Para una reacción <math>aA \rightarrow bB</math>, <math>v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n</math></i>		
<i>Para una reacción tipo "<math>aA \rightarrow \text{productos}</math>",</i> $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$ <i>para orden 0, <math>t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}</math> para orden 1 y <math>t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}</math> para orden 2.</i>		