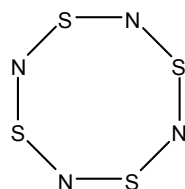




Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

Problema 1 (20 Puntos) (29 MARCAS TOTALES)

Cuando se burbujea NH_3 en una solución de S_2Cl_2 se genera un sólido rojo explosivo, S_4N_4 , molécula en la que la *conectividad* de los átomos que la conforman es la siguiente:

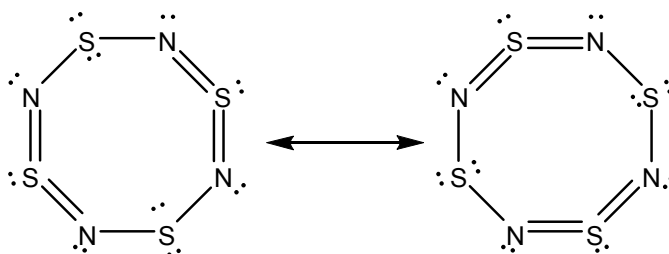


- (a) Escriba la ecuación balanceada de formación de S_4N_4 a partir de NH_3 y S_2Cl_2 . (Dato: Como subproducto de la reacción se genera NH_4Cl y S_8)



6 MARCAS

- (b) Teniendo en cuenta la conectividad presentada anteriormente, describa la estructura electrónica de la molécula de S_4N_4 encontrando al menos dos estructuras resonantes de Lewis que contribuyan al enlace significativamente.



8 MARCAS TOTALES, 4 MARCAS CADA ESTRUCTURA

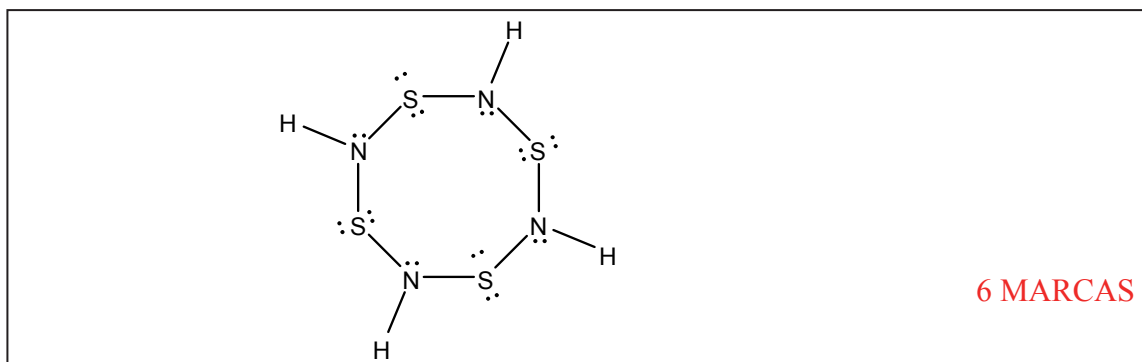


Las moléculas de S_4N_4 poseen una química muy interesante, incluyendo tanto reacciones de reducción como de oxidación frente a diferentes agentes químicos. Los siguientes casos se presentan para ejemplificar este hecho:

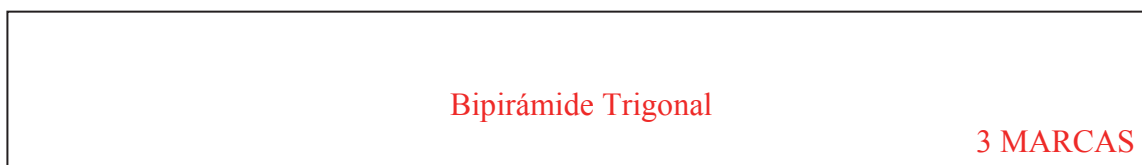
- El tratamiento de S_4N_4 con un exceso de AsF_5 en SO_2 , genera la sal $[S_4N_4][AsF_6]_2$, generando como subproducto AsF_3 .
- El tratamiento de S_4N_4 con exceso de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en metanol genera $S_4N_4H_4$.

(c) Describa empleando estructuras de Lewis, la distribución electrónica en la molécula de $S_4N_4H_4$.

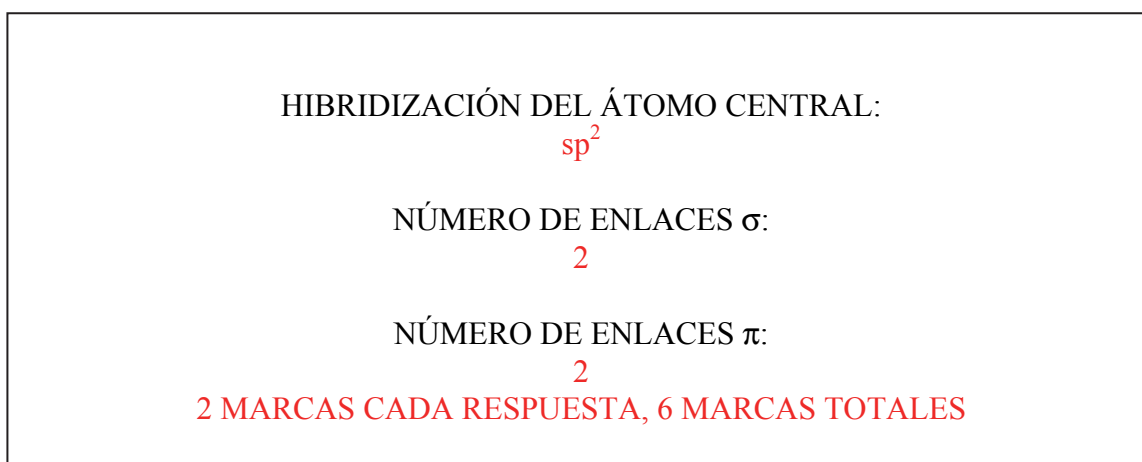
Suponga que los hidrógenos se encuentran enlazados a los nitrógenos.



(d) Describa mediante la TREPEV, la geometría molecular esperada para la molécula de AsF_5 .



(e) Describa la estructura del SO_2 empleando la Teoría de Enlace de Valencia. Determine el número de enlaces σ y π en la molécula, y la hibridización del átomo central.



**Problema 2 (20 Puntos) (22 MARCAS TOTALES)**

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

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (b \text{ y } a \text{ son los parámetros de la ecuación de estado de VdW}).$$

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:

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



Se calcula B primero y luego Z:

$$B = b - \frac{a}{RT} = -0,017 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Z \cong 1 + B \cdot \left(\frac{p}{RT} \right) = 0,96$$

2 MARCAS TOTALES (1 MARCA B Y
UNA MARCA Z)

$$Z = 0,960$$

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

Se calcula B primero y luego Z:

$$B = b - \frac{a}{RT} \approx 0$$

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

2 MARCAS TOTALES (1 MARCA B Y
UNA MARCA Z)

$$Z = 1,00$$

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

Se calcula B primero y luego Z:

$$B = b - \frac{a}{RT} = 0,015 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Z \cong 1 + B \cdot \left(\frac{p}{RT} \right) = 1,016$$

2 MARCAS TOTALES (1 MARCA B Y
UNA MARCA Z)

$$Z = 1,016$$



(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 $Z < 1$: (4 MARCAS)

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 $\frac{p_{real} \bar{V}}{RT} < \frac{p_{ideal}}{RT}$

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 $\frac{p_{real} \bar{V}}{RT} > \frac{p_{ideal}}{RT}$

c. El sistema se comporta idealmente.

ii. Si $B > 0$: (4 MARCAS)

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 ₂	-10,5	21,7
CO ₂	-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:

- a. Porque las interacciones intermoleculares en el Xe son menos eficientes que en el Ar, debido al mayor volumen molecular del primero.
- b. 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.
- c. 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.

4 MARCAS

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:

- a. El valor de B aumenta con la Temperatura debido a que a mayor temperatura, se vuelven más eficientes los interacciones de tipo atractiva, lo que genera que B aumente y consecuentemente también lo haga.
- b. El valor de B aumenta con la Temperatura debido a que a mayor temperatura, se vuelven menos eficientes las interacciones activas, 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) (39 MARCAS TOTALES)

4 MARCAS



Considere la siguiente celda electroquímica:



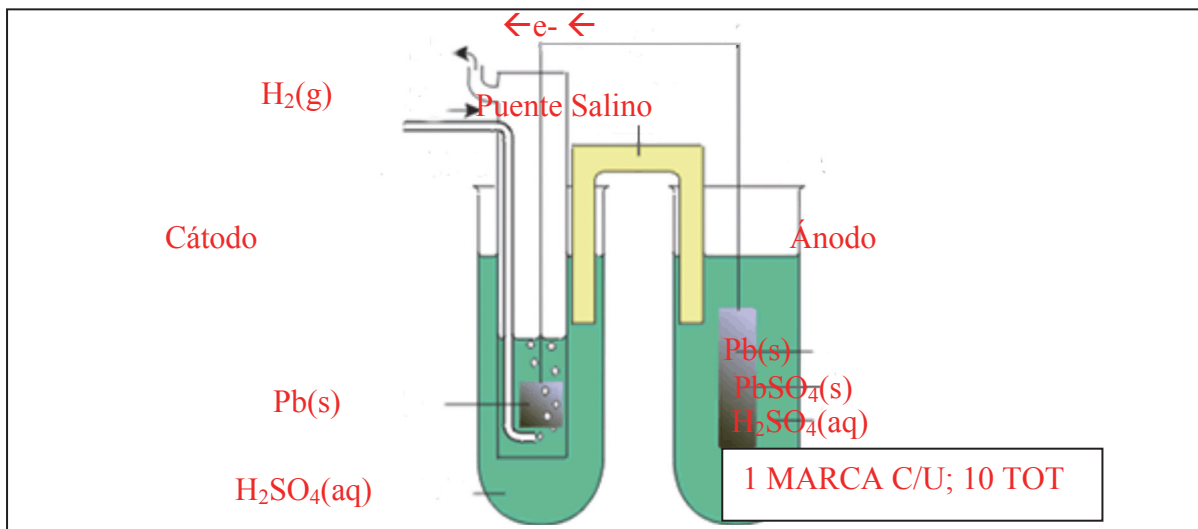
Para la misma, la diferencia de potencial medida en condiciones estándar es 356 mV a 298K.

(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.

HEMIREACCIÓN DE REDUCCIÓN: $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	1 MARCA
HEMIREACCIÓN DE OXIDACIÓN: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$	1 MARCA
REACCIÓN GLOBAL: $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$	2 MARCAS

(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.

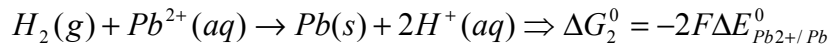
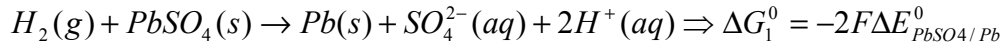


(c) Calcule el producto de solubilidad (K_{ps}) del $\text{PbSO}_4(\text{s})$ a 298K.

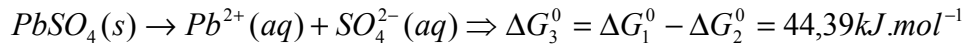
Dato: $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126\text{V}$.



A partir del valor del potencial estándar de la celda ($= -E^\circ_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$) y del dato ofrecido en el problema, se puede calcular fácilmente el valor de K_{ps} (PbSO_4):



\therefore



$$K_{ps}(\text{PbSO}_4) = e^{-\frac{\Delta G_3^0}{RT}} = 1,65 \times 10^{-8}$$

6 MARCAS

- (d) Calcule la concentración de iones Pb^{2+} en una solución saturada de $\text{PbSO}_4(s)$ a 298K. Si no pudo calcular el K_{ps} en el ítem anterior, considere $K_{ps} = 10^{-6}$.

Conociendo el valor de K_{ps} , se calcula la solubilidad del PbSO_4 , y consecuentemente la $[\text{Pb}^{2+}]$

$$s = [\text{Pb}^{2+}] = \sqrt{K_{ps}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Si usan $K_{ps} = 10^{-6}$, $s = 0,001 \text{ M}$

3 MARCAS

Se midió el potencial estándar de la celda en función de la temperatura, utilizando una concentración de H^+ y SO_4^{2-} igual a 1M y una presión de hidrógeno de 1 bar, obteniéndose los siguientes valores:

T / K	298	318
ΔE / V	0,356	0,359

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

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



A partir de los diferentes valores de potenciales (que son los potenciales estándar debido a las concentraciones y presión de trabajo), se consiguen las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y luego empleando la ecuación de Van't Hoff se puede estimar el valor de la entalpía:

$$K_{298} = \exp\left(\frac{nF\Delta E_{298}}{RT}\right) = 1,106 \times 10^{12}$$

$$K_{318} = \exp\left(\frac{nF\Delta E_{318}}{RT}\right) = 2,407 \times 10^{11}$$

$$\ln\left(\frac{K_{298}}{K_{318}}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{318}\right) \Rightarrow \Delta H = -60,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6 MARCAS

Nota: Si no pudo calcular ΔH 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.

Conociendo el valor de ΔH del proceso, pueden emplear la ecuación de Van't Hoff para estimar el valor de la diferencia de potencial a 340K. La suposición que realizan es que el valor de ΔH obtenido anteriormente pueden emplearse a mayor temperatura.

$$\ln\left(\frac{K_{340}}{K_{298}}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{340} - \frac{1}{298}\right) \Rightarrow K_{340} = 5,53 \times 10^{10}$$

$$\Delta G_{340} = -RT \ln K_{340} = -69,92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E_{340} = -\frac{\Delta G_{340}}{2F} = 0,3623 \text{ V}$$

El participante puede emplear la constante de otra temperatura para realizar los cálculos y debería poder arribar a resultados consistentes.

Si el participante emplea $\Delta H = -100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, debería llegar a $\Delta E_{340} = 0,3331 \text{ V}$.

6 MARCAS

- (g) Estime el valor de ΔS de la reacción en el rango de temperaturas analizado.



Conociendo el valor de ΔH para el rango estudiado y ΔG para todas las temperaturas, se puede calcular ΔS empleando $G=H-TS$. El empleo de cualquier temperatura entregará idéntico valor de ΔS :

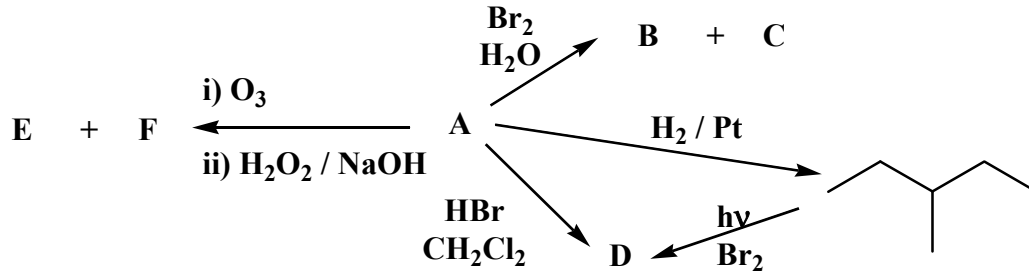
$$\Delta G_{298} = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = 28,95 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

Si el participante usa $\Delta H=-100 kJ.mol^{-1}$, debería encontrar $\Delta S=-105 J.K^{-1}.mol^{-1}$

4 MARCAS

**Problema 4 (30 Puntos) (48 Marcas Totales)**

(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.

3 Marcas por c/compuesto correcto

A 	B 	C
D 	E <p>Se pueden intercambiar la asignación de los compuestos E y F.</p> <p>CH₃COOH</p>	F

(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. **3 Marcas**

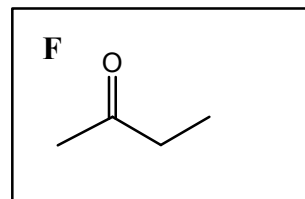
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



- (i) Son un par de isómeros geométricos (iii) Son un par de enantiómeros
- (ii) Son un par de diastereómeros (iv) Son un par de compuestos *meso*

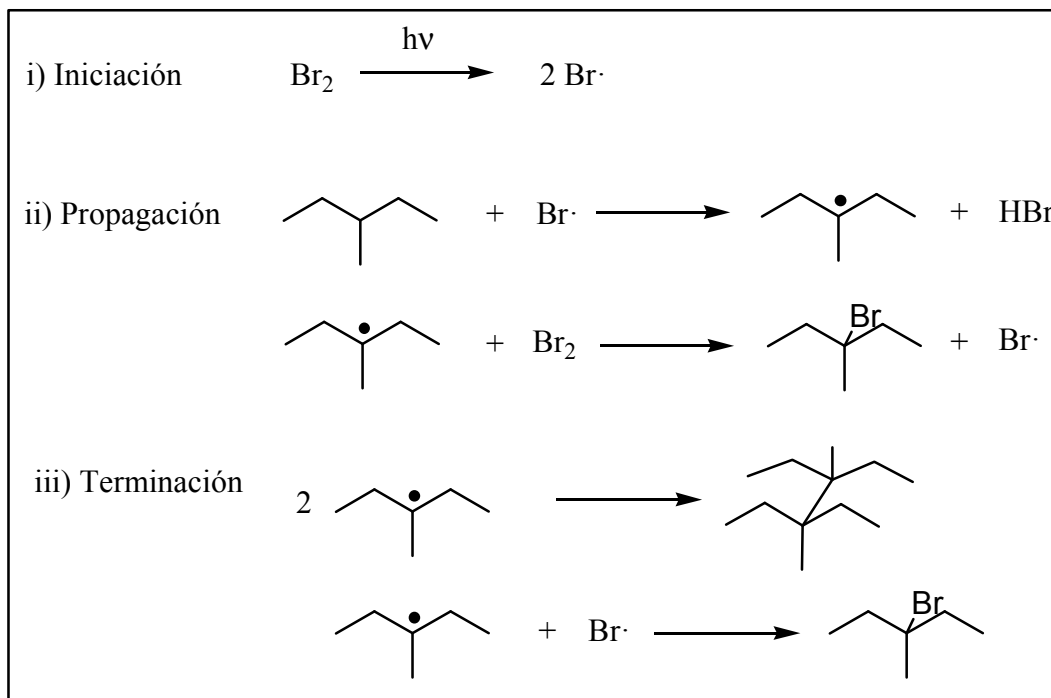
(iii) ¿Qué productos **E** y **F** se hubieran obtenido si al compuesto **A** se lo hubiera tratado con: (i) O_3 y luego, (ii) $Zn^0 / AcOH$? Dibuja los productos por ti esperados en los correspondientes recuadros.

3 Marcas c/compuesto correcto.

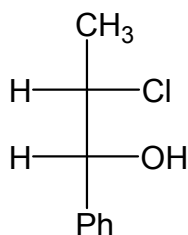


(iv) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción en la transformación de 3-metilpentano en el compuesto **D**.

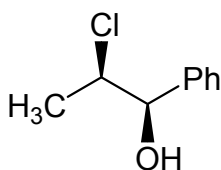
4 Marcas



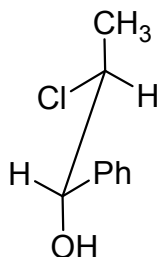
(b) Tú cuentas con los siguientes compuestos:



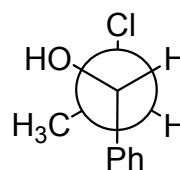
A



B



C



D

(i) ¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta. **6 Marcas; 2 Marcas por c/respuesta correcta**

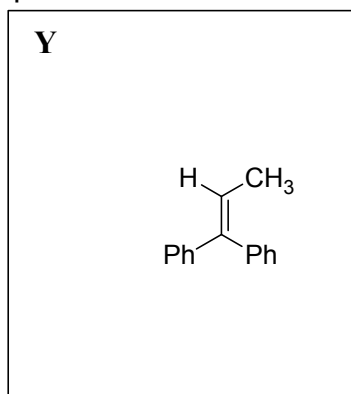
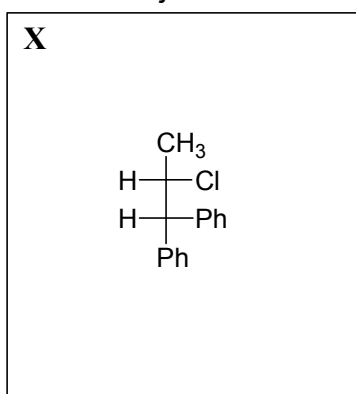
(i) Los compuestos **B** y **C** son enantiómeros

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

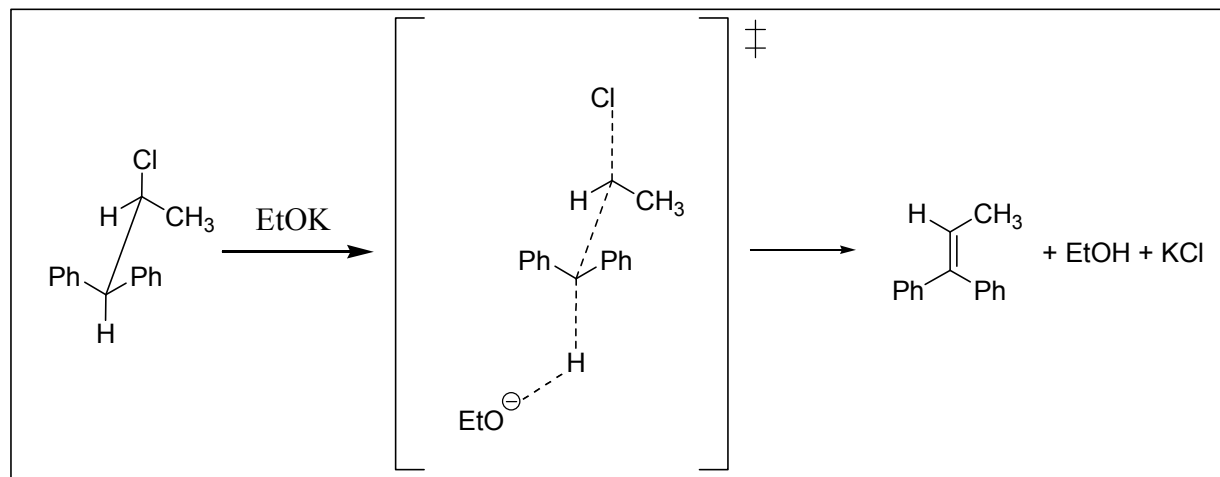
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

(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. ¿Qué producto **Z** se obtendría si se parte del diastereómero de **X**? Dibújalo en el correspondiente casillero. **3 Marcas**



(iii) Escribe detalladamente el mecanismo de reacción involucrado en la transformación de **X** en **Y** en el correspondiente recuadro. **6 Marcas**





21^a Olimpíada Argentina de Química

CERTAMEN NACIONAL

NIVEL 2-BIS

RESPUESTAS

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

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