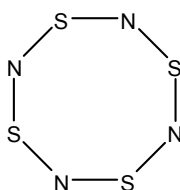




Nota: En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

Problema 1 (25 Puntos)

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)
- (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.

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 $[\text{S}_4\text{N}_4][\text{AsF}_6]_2$, generando como subproducto AsF_3 .
 - El tratamiento de S_4N_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 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 (25 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 $p = 60 \text{ atm}$.

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



(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 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.
- 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 las interacciones de tipo atractiva, lo que genera que B aumente y consecuentemente Z también lo haga.
 - b. 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 (35 Puntos)

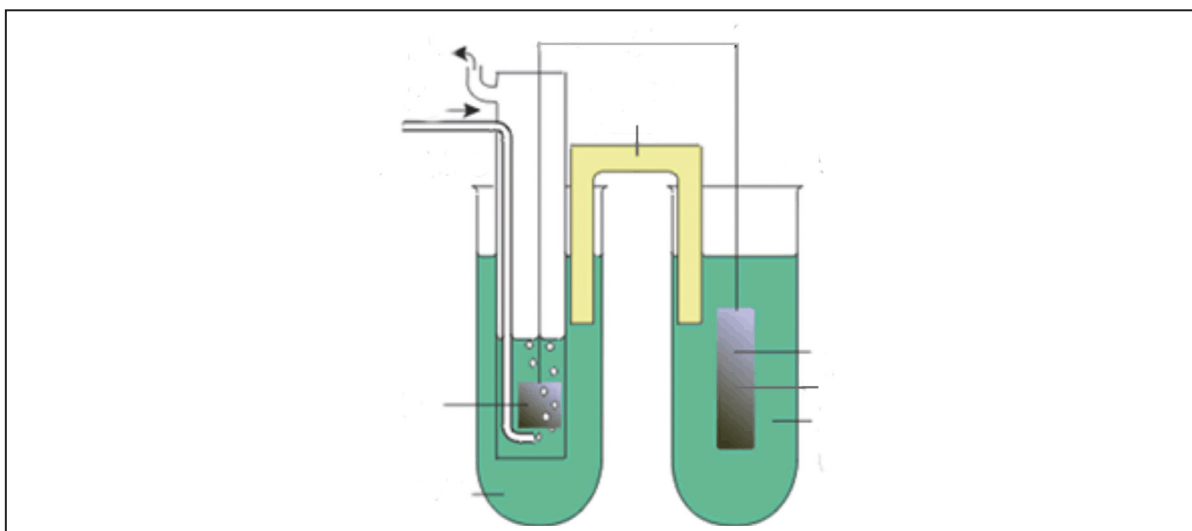
Considere la siguiente celda electroquímica:



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

NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



- (d) Calcule la concentración de iones 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 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:

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

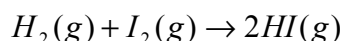
Nota: Si no pudo calcular ΔH en el ítem anterior, para los siguientes ítems considere que

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

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

Problema 4 (15 Puntos)

Se presenta a continuación la reacción de formación de $\text{HI}(\text{g})$ a partir de $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{I}_2(\text{g})$:



La constante de velocidad a 437 y 465°C vale $4,69 \times 10^{-2}$ y $1,39 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente.

- (a) Estime la Energía de Activación del proceso.



- (b) Sabiendo que en el rango de temperaturas analizado, $\Delta H_{rxn} = -14,5kJ.mol^{-1}$, estime la energía de activación de la reacción inversa ($2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$). Si no pudo calcular E^{act} del ítem anterior, use $E^{act} = 100 kJ.mol^{-1}$
- (c) Sabiendo que la ley de velocidad experimental es de orden 1 en cada reactivo, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:
- El orden de reacción empírico es consistente con un mecanismo que planteé la colisión y reacción concertada de los reactivos.
 - El orden de reacción empírico sólo puede justificarse planteando un mecanismo complejo que involucre la presencia de los intermediarios radicalarios I \cdot y H \cdot
 - No es posible encontrar un mecanismo de reacción que justifique los ordenes de reacción empíricos.



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 $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$</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 $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</i>		
<i>Para una reacción tipo "$aA \rightarrow \text{productos}$",</i> $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$ 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.		