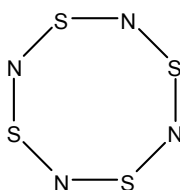




**Nota:** En la última hoja del examen usted encontrará un set de ecuaciones y datos que pueden resultarle útiles.

**Problema 1 (25 Puntos) (29 MARCAS TOTALES)**

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:

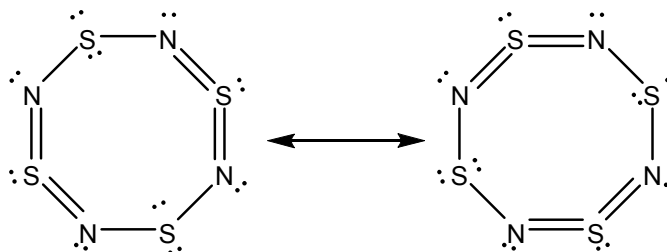


- (a) Escriba la ecuación balanceada de formación de  $\text{S}_4\text{N}_4$  a partir de  $\text{NH}_3$  y  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . (Dato: Como subproducto de la reacción se genera  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{S}_8$ )



6 MARCAS

- (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.



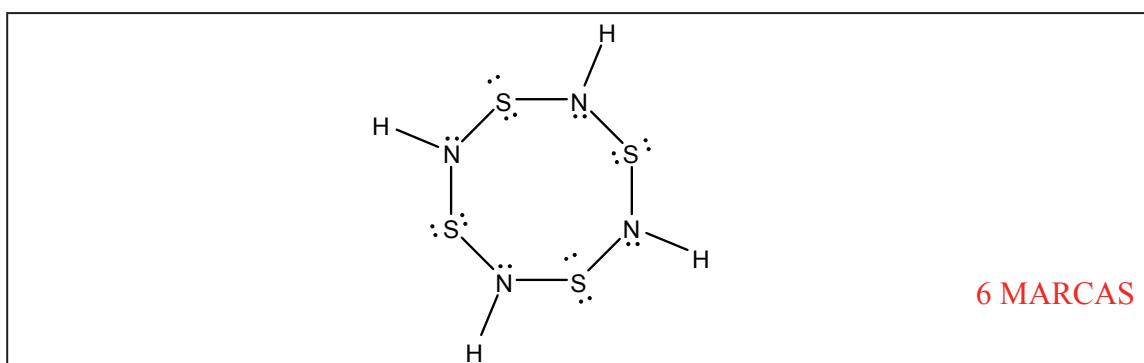
8 MARCAS TOTALES, 4 MARCAS CADA ESTRUCTURA



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  $S_4N_4H_4$ .

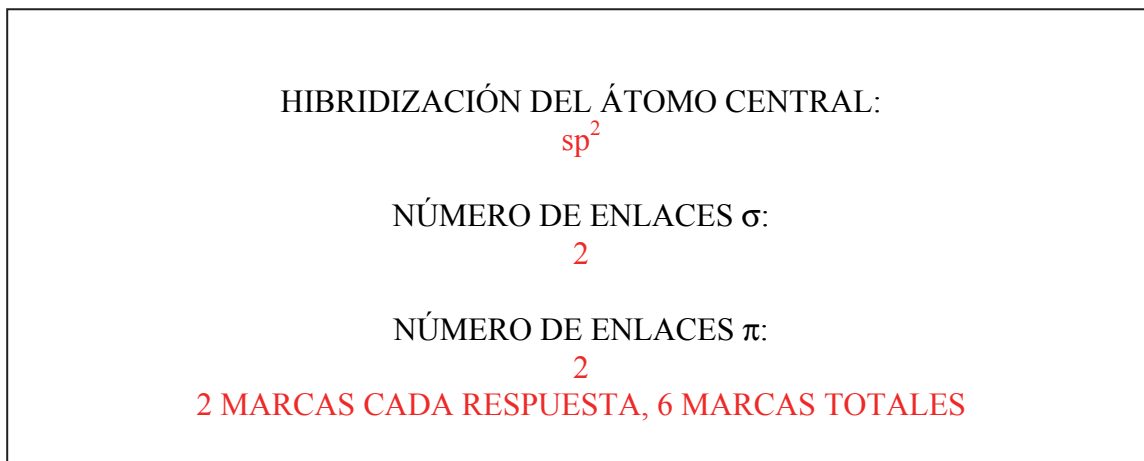
(c) Describa empleando estructuras de Lewis, la distribución electrónica en la molécula de  $S_4N_4H_4$ . Suponga que los hidrógenos se encuentran enlazados a los nitrógenos.



(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  $\sigma$  y  $\pi$  en la molécula, y la hibridación del átomo central.



**Problema 2 (25 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  $B = b - \frac{a}{RT}$  ( $b$  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  $p = 60 \text{ atm}$ .



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

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  $B > 0$ : (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 <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:

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 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.



4 MARCAS

**Problema 3 (35 Puntos) (39 MARCAS TOTALES)**

Considere la siguiente celda electroquímica:

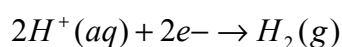


Para la misma, la diferencia de potencial medida en condiciones estándar es 356 mV a 298K.

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

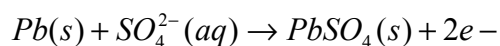
- (a) Escriba las hemirreacciones de oxidación, reducción y la reacción química global del proceso.

HEMIREACCIÓN DE REDUCCIÓN:



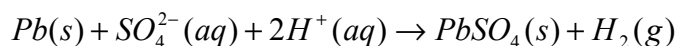
1 MARCA

HEMIREACCIÓN DE OXIDACIÓN:



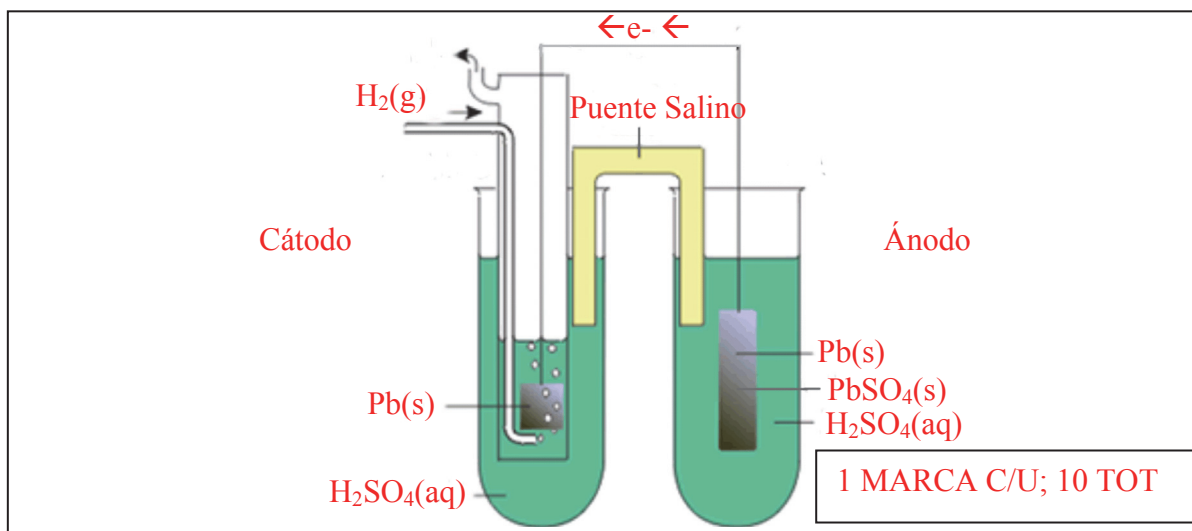
1 MARCA

REACCIÓN GLOBAL:



2 MARCAS

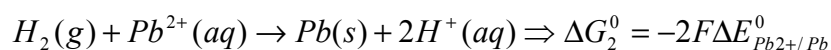
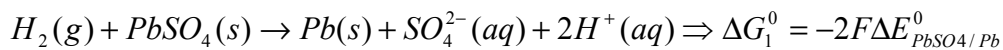
- (b) Complete el siguiente esquema de la celda, indicando: electrodos (cátodo y ánodo), identidad de las especies presentes (sólidos, soluciones y gases), puente salino, y sentido de circulación de los electrones.



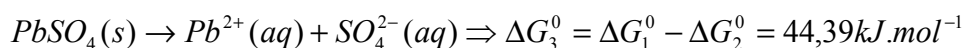
(c) Calcule el producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del  $PbSO_4(s)$  a 298K.

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

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



$\therefore$



$$K_{ps}(PbSO_4) = e^{-\frac{\Delta G_3^0}{RT}} = 1,65 \times 10^{-8}$$

6 MARCAS

(d) Calcule la concentración de iones  $Pb^{2+}$  en una solución saturada de  $PbSO_4(s)$  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  $[Pb^{2+}]$

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

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

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
$\Delta E / V$	0,356	0,359

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

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

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  $\Delta H$  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.



Conociendo el valor de  $\Delta H$  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  $\Delta H$  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  $\Delta S$  de la reacción en el rango de temperaturas analizado.

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

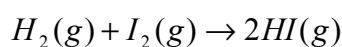
$$\Delta G_{298} = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \Delta S = 28,95 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

4 MARCAS

#### **Problema 4 (15 Puntos) (13 MARCAS TOTALES)**

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



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.

A partir de las constantes de velocidad a las diferentes temperaturas, puede estimarse la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right)$$
$$\frac{k_{437^{\circ}C}}{k_{465^{\circ}C}} = \exp\left(-\frac{E_{act}}{R(437+273)} + \frac{E_{act}}{R(465+273)}\right) =$$
$$= \exp\left(-E_{act}\left(\frac{1}{R(437+273)} - \frac{1}{R(465+273)}\right)\right)$$
$$E_{act} = \frac{-\ln\left(\frac{k_{437^{\circ}C}}{k_{465^{\circ}C}}\right)}{\left(\frac{1}{R(437+273)} - \frac{1}{R(465+273)}\right)} = 169,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

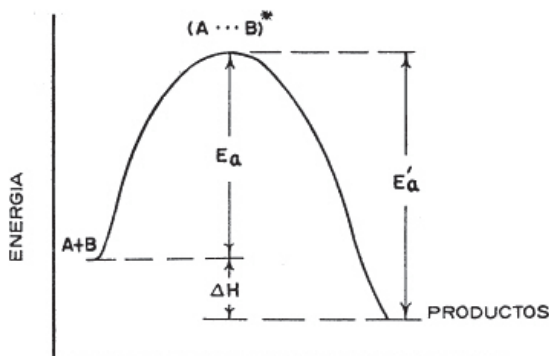
6 MARCAS

(b) Sabiendo que en el rango de temperaturas analizado,  $\Delta H_{rxn} = -14,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 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  $E^{act} = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Con el dato de la Energía de activación para la reacción directa y el valor del  $\Delta H$  del proceso, se puede estimar la energía de activación de la reacción inversa sencillamente:

$$E_{act}^{\leftarrow} = E_{act}^{\rightarrow} + |\Delta H_{rxn}| = 183,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si el participante usó  $E_{act}^{\rightarrow} = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , entonces  $E_{act}^{\leftarrow} = 114,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



4 MARCAS

(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:



- i. El orden de reacción empírico es consistente con un mecanismo que plantee la colisión y reacción concertada de los reactivos.
- ii. El orden de reacción empírico sólo puede justificarse planteando un mecanismo complejo que involucre la presencia de los intermediarios radicalarios I<sup>•</sup> y H<sup>•</sup>
- iii. No es posible encontrar un mecanismo de reacción que justifique los ordenes de reacción empíricos.

**3 MARCAS**

**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)_{eq} p_D^d)_{eq}}{p_A^a)_{eq} p_B^b)_{eq}}</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> $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$ 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.		