

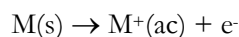


**Nota:** En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que  $T = 298,15 \text{ K}$  en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario.

**Ejercicio 1 (25 Puntos)**

Los metales alcalinos constituyen el conjunto de elementos pertenecientes al grupo I de la tabla periódica y representan especies químicas cuyos estados de oxidación típicos son 0 y +1.

La característica principal de estos metales cuando se encuentran en estado de oxidación 0 es su fuerte comportamiento como reductores, oxidándose a los cationes  $M^+$  según:



La tabla que se presenta a continuación contiene el valor absoluto (módulo) de los potenciales de reducción de las cuplas  $M^+/M^0$  (vs  $H^+/H_2$ ) para los diferentes elementos del grupo:

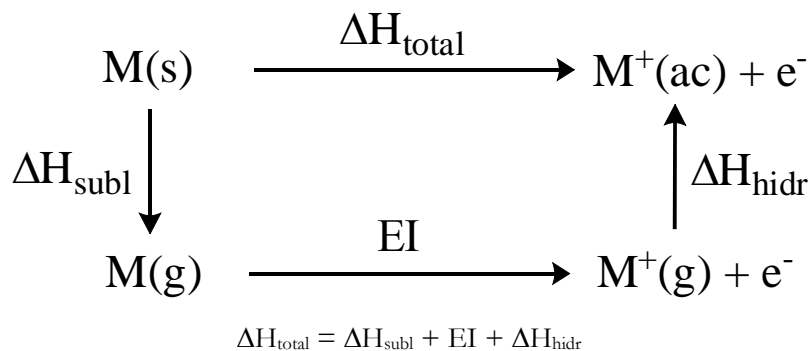
Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs
$ E^\circ  / V$	3,040	2,714	2,936	2,923	3,026

(a) ¿Qué signo poseen los potenciales de reducción de los metales alcalinos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.  $E^\circ < 0$        ii.  $E^\circ > 0$        iii.  $E^\circ \approx 0$

Una característica a destacar del comportamiento de los metales alcalinos como reductores, es que si bien sus potenciales de reducción no son idénticos, la variación de los mismos entre los diferentes miembros del grupo es pequeña por lo que resulta razonable considerar que el poder reductor de todas estas especies es similar.

Una manera de justificar esta característica, es descomponer el proceso de oxidación de estas especies en los siguientes pasos constitutivos:





Aquí,  $\Delta H_{\text{total}}$ ,  $EI$ ,  $\Delta H_{\text{subl}}$  y  $\Delta H_{\text{hidr}}$  representan las variaciones de entalpía asociadas al proceso redox completo, la energía de ionización del metal, la sublimación del metal, y la hidratación del catión  $M^+$  respectivamente.

(b) ¿Cómo esperas que sea el signo de  $\Delta H_{\text{subl}}$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.  $\Delta H_{\text{subl}} > 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones repulsivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son atractivas.
- ii.  $\Delta H_{\text{subl}} > 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones atractivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son atractivas.
- iii.  $\Delta H_{\text{subl}} < 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones repulsivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son atractivas.
- iv.  $\Delta H_{\text{subl}} < 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones atractivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son atractivas.
- v.  $\Delta H_{\text{subl}} > 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones atractivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son despreciables.
- vi.  $\Delta H_{\text{subl}} < 0$  debido a que el proceso de sublimación implica romper las interacciones atractivas presentes en el sólido y llevar el sistema a fase gaseosa, donde las interacciones son despreciables.

(c) ¿Cómo esperas que sea el signo de  $EI$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.  $EI > 0$ , puesto que la sustracción de un electrón implica romper la interacción atractiva electrón-núcleo.
- ii.  $EI < 0$ , puesto que la sustracción de un electrón implica romper la interacción atractiva electrón-núcleo.
- iii.  $EI > 0$ , puesto que la sustracción de un electrón implica romper la interacción repulsiva electrón-núcleo.
- iv.  $EI < 0$ , puesto que la sustracción de un electrón implica romper la interacción repulsiva electrón-núcleo.



(d) ¿Cómo esperas que sea el signo de  $\Delta H_{\text{hidr}}$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.  $\Delta H_{\text{hidr}} < 0$  debido a que la hidratación del catión implica la estabilización del mismo por formación de interacciones ión-dipolo entre  $M^+$  y el solvente.
- ii.  $\Delta H_{\text{hidr}} > 0$  debido a que la hidratación del catión implica la ruptura de las interacciones dipolo-dipolo y puente hidrógeno presentes en el solvente puro.
- iii.  $\Delta H_{\text{hidr}} > 0$  debido a que la hidratación del catión implica la estabilización del mismo por formación de interacciones ión-dipolo entre  $M^+$  y el solvente.
- iv.  $\Delta H_{\text{hidr}} < 0$  debido a que la hidratación del catión implica la ruptura de las interacciones dipolo-dipolo y puente hidrógeno presentes en el solvente puro.

La tabla que se presenta a continuación contiene los valores de los diferentes parámetros involucrados en el ciclo termoquímico descrito anteriormente. En todos los casos los valores energéticos se presentan en módulo.

	Li	Na	K	Rb	Cs
$ \Delta H_{\text{subl}}  / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	161	109	110	86	79
$ EI  / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	526	502	442	402	382
$ \Delta H_{\text{hidr}}  / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	495	406	350	300	264

(e) ¿Por qué  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye al bajar en el grupo de los metales alcalinos? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s) (puede ser más de una).

- i.  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye porque los iones se vuelven menos polarizantes al bajar en el grupo.
- ii.  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye porque los iones se vuelven menos electronegativos al bajar en el grupo.
- iii.  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye porque los iones se vuelven más polarizantes al bajar en el grupo.
- iv.  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye porque al bajar en el grupo aumenta el carácter metálico de las especies.
- v.  $|\Delta H_{\text{hidr}}|$  disminuye porque al bajar en el grupo aumenta el radio iónico.

(f) ¿Por qué  $|EI|$  disminuye al bajar en el grupo? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.  $|EI|$  disminuye porque al bajar en el grupo aumenta la carga nuclear efectiva que perciben los electrones de valencia.



- ii.  $|EI|$  disminuye porque al bajar en el grupo disminuye la carga nuclear efectiva que perciben los electrones de valencia.
- iii.  $|EI|$  disminuye porque al bajar en el grupo aumenta la electronegatividad de los metales alcalinos.
- iv.  $|EI|$  disminuye porque al bajar en el grupo disminuye la electronegatividad de los metales alcalinos.

(g) Teniendo en cuenta que la entalpía estándar de formación del protón (asociada al proceso  $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H^+(ac) + e^-$ ) vale  $455 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcula el valor de  $\Delta S^\circ$  asociado a la reducción de  $H^+$  mediante Litio en agua.

Ecuación química balanceada del proceso:

Cálculos de  $\Delta S^\circ$ :

$$\Delta S^\circ = \text{_____} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

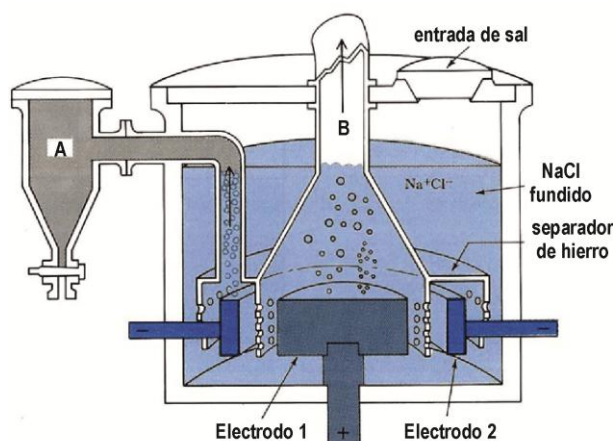
(h) Teniendo en cuenta que para todos los procesos redox analizados la contribución a la energía libre del término  $T\Delta S$  es similar, ¿por qué crees que los potenciales de reducción casi no varían al bajar en el grupo? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. Porque las variaciones en  $\Delta H_{\text{subl}}$  se compensan con los distintos  $\Delta H_{\text{hidr}}$  de tal modo que  $\Delta H_{\text{total}}$  es esencialmente constante para los diferentes sistemas lo cual termina generando que todas las especies tengan valores de  $E^\circ$  similares.
- ii. Porque las variaciones en EI se compensan con los distintos  $\Delta H_{\text{hidr}}$  de tal modo que  $\Delta H_{\text{total}}$  es esencialmente constante para los diferentes sistemas, con lo cual todas las especies tienen valores  $E^\circ$  similares.



- iii. Porque las variaciones en  $\Delta H_{\text{subl}}$  se compensan con las distintas EI de tal modo que  $\Delta H_{\text{total}}$  es esencialmente constante para los diferentes sistemas lo cual termina generando que todas las especies tengan valores de  $E^\circ$  similares.
- iv. Porque las variaciones en  $\Delta H_{\text{subl}} + EI$  se compensan con los distintos  $\Delta H_{\text{hidr}}$  de tal modo que  $\Delta H_{\text{total}}$  es esencialmente constante para los diferentes sistemas lo cual termina generando que todas las especies tengan valores de  $E^\circ$  similares.

A continuación se presenta un esquema del dispositivo industrial mediante el cual se obtiene sodio metálico, producido a partir de la electrólisis de NaCl fundido (el dispositivo opera a 900°C) anhidro.



- (i) Determina la identidad de los electrodos 1 y 2 (es decir, cátodo/ánodo), y de los productos A y B. Indica las hemirreacciones catódicas y anódicas y la reacción global producida en el sistema. Teniendo en cuenta que se trabaja en un líquido iónico, considera que los estados de agregación de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es el de “solución iónica”. De ese modo, cuando emplees los iones en las ecuaciones escríbelos como  $\text{Na}^+(\text{s.i.})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{s.i.})$

**REACCIONES QUÍMICAS**

Hemirreacción Catódica: \_\_\_\_\_ Hemirreacción anódica: \_\_\_\_\_

Reacción Global: \_\_\_\_\_

**IDENTIDAD DE LAS ESPECIES DEL ESQUEMA**

Identidad del Electrodo 1: \_\_\_\_\_ Identidad del Electrodo 2: \_\_\_\_\_



(j) ¿Por qué es necesario trabajar en condiciones anhidras (ausencia de agua)? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s) (puede ser más de una). Datos:  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}) = 1,36 \text{ V}$ .

i. Para evitar la formación de  $\text{H}_2(\text{g})$  en el cátodo.

ii. Para evitar la formación de  $\text{H}_2(\text{g})$  en el ánodo.

iii. Para evitar la formación de  $\text{O}_2(\text{g})$  en el cátodo.

iv. Para evitar la formación de  $\text{O}_2(\text{g})$  en el ánodo.

(k) Determina la cantidad de sodio producida en un día por una planta que opera durante 8 h empleando potenciales de 4,5 V, corrientes de 140 kA y que posee un rendimiento típico de la producción del 78%.

producción de  $\text{Na}(\text{l})$  : \_\_\_\_\_  $\text{kg día}^{-1}$

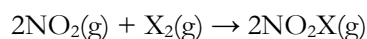
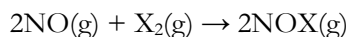
(l) Se agrega en 300 mL de agua destilada 0,2 g de  $\text{Na}^\circ$ . El sistema evoluciona liberando abundante gas y consumiendo todo el sólido. Calcula el pH de la solución una vez finalizada la reacción.

pH = \_\_\_\_\_



**Ejercicio 2 (25 Puntos)**

El nitrógeno forma con todos los halógenos los llamados halogenuros de nitrógeno ( $\text{NX}_3$ ), de nitrosilo ( $\text{XNO}$ ), y de nitrilo ( $\text{XNO}_2$ ). Si bien los halogenuros  $\text{NX}_3$  se preparan empleando condiciones de reacción severas, las especies oxigenadas se pueden sintetizar por reacción directa de los bihalógenos con  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  respectivamente:



(a) Describe la estructura electrónica del fluoruro de nitrosilo ( $\text{FNO}$ ) mediante estructuras de Lewis:

(b) Describe la estructura electrónica del cloruro de nitrilo ( $\text{ClNO}_2$ ) empleando Teoría de Enlace de Valencia. Indica la hibridización de los átomos en cada caso (en caso de que un átomo no hibridice, escribir "NO"), el tipo de enlaces formados ( $\sigma$  o  $\pi$ ) y los orbitales involucrados en los mismos.

Hibridización del átomo de Cl: \_\_\_\_\_

Hibridización del átomo de N: \_\_\_\_\_

Hibridización de los átomos de O: \_\_\_\_\_

Tipo(s) de enlace(s) Cl-N: \_\_\_\_\_

Orbitales del Cl involucrados en el(los) enlace(s) Cl-N: \_\_\_\_\_

Orbitales del N involucrados en el(los) enlace(s) Cl-N: \_\_\_\_\_

Tipo(s) de enlace(s) N-O: \_\_\_\_\_

Orbitales del N involucrados en el(los) enlace(s) N-O: \_\_\_\_\_

Orbitales del O involucrados en el(los) enlace(s) N-O: \_\_\_\_\_



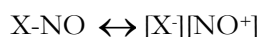
La siguiente tabla muestra parámetros geométricos experimentales de los halogenuros de nitrosilo:

	F	Cl	Br	
$a / \text{pm}$	152	198	214	
$b / \text{pm}$	113	114	115	
$\alpha / ^\circ$	110	113	117	

(c) ¿Por qué el parámetro  $a$  disminuye en la tendencia  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. Porque la carga nuclear efectiva de los halógenos disminuye al bajar en el grupo generando que aumenten sus radios atómicos, y consecuentemente  $a$ .
- ii. Porque la carga nuclear efectiva de los halógenos aumenta al bajar en el grupo generando que aumenten sus radios atómicos, y consecuentemente  $a$ .
- iii. Porque al bajar en el grupo disminuye la electronegatividad de los halógenos con lo cual sus radios aumentan y también lo hace la distancia  $a$ .
- iv. Porque al bajar en el grupo aumenta la electronegatividad de los halógenos con lo cual sus radios aumentan y también lo hace la distancia  $a$ .

La correcta descripción de la estructura electrónica en los halogenuros de nitrosilo implica tener en cuenta la contribución de cierto carácter iónico en el sistema:



(d) Describe la estructura electrónica del catión  $\text{NO}^+$  empleando estructuras de Lewis. Indica además una molécula con la cual esta especie resulte isoelectrónica (dos moléculas diferentes se consideran isoelectrónicas cuando poseen la misma cantidad de átomos y electrones).

Estructura de Lewis del  $\text{NO}^+$ :

Molécula Isoelectrónica con  $\text{NO}^+$ :



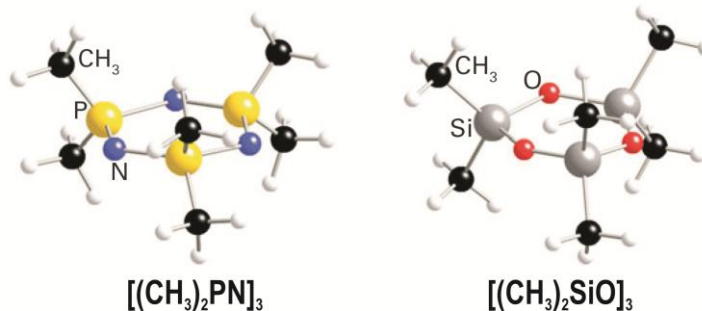


(e) ¿Por qué la distancia  $b$  aumenta en la serie  $F < Cl < Br$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

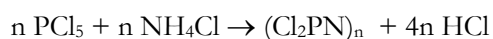
- i. Porque el carácter iónico de las especies XNO disminuye en la secuencia  $Br < Cl < F$ .
- ii. Porque el carácter iónico de las especies XNO aumenta en la secuencia  $Br < Cl < F$ .
- iii. Porque las moléculas no poseen carácter covalente.
- iv. Porque el radio atómico de los halógenos aumenta en la secuencia  $F < Cl < Br$ .

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>

Muchos compuestos mixtos de fósforo y nitrógeno pueden sintetizarse empleando halogenuros de estos elementos, como por ejemplo los fosfazenos, sistemas con enlaces P-N. Lo interesante de este tipo de compuestos es que los sistemas P-N son estructuralmente equivalentes a los sistemas Si-O, por lo que varios fosfazenos resultan análogos a siloxanos y a sus unidades del tipo  $R_2SiO$ , como se muestra a continuación. **Nota:** La siguiente figura NO representa estructuras de Lewis, simplemente muestra la conectividad y geometría de diferentes sistemas.



Los bicloruros de fosfazeno cíclicos son buenos puntos de partida en la preparación de fosfazenos más elaborados. Se sintetizan de manera sencilla a partir de  $PCl_5$  y  $NH_4Cl$  según:



(f) Describe la estructura del fosfazeno  $(Cl_2PN)_4$  empleando estructuras de Lewis.



Una forma de sintetizar fosfazenos superiores es a partir de los bicloruros, es hacer reaccionar los mismos con diferentes bases de Lewis para que produzcan reacciones de sustitución sobre los cloruros.

- (g) Al hacer reaccionar 1 mol del fosfazeno precursor  $(Cl_2PN)_3$  con 1 mol de metanol, se formó un compuesto que por análisis elemental mostró una composición del 10,78 % en C y del 31,81% de Cl. Determina la estructura del compuesto.

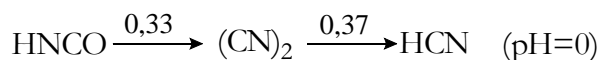
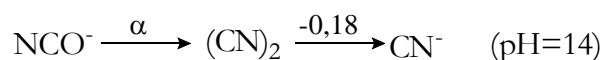


**Ejercicio 3 (25 Puntos)**

El sistema molecular "CN" se considera en la jerga inorgánica un "pseudohalógeno", ya que a pesar de ser un sistema formado por átomos que no pertenecen al grupo VII de la tabla periódica, presenta propiedades estructurales y de reactividad muy similar a la hallada en los elementos de dicho grupo (F, Cl, Br y I).

De ese modo, existe el cianuro  $\text{CN}^-$  (análogo a los halogenuros  $\text{X}^-$ ), el ácido cianhídrico HCN (análogo a los ácidos halogenhídricos HX), el cianógeno  $(\text{CN})_2$  (análogo a los bihalógenos  $\text{X}_2$ ) y el cianato  $\text{CNO}^-$  (análogo a los hipohalogenitos  $\text{XO}^-$ ), entre otros.

A continuación se presenta el diagrama de Latimer del pseudohalógeno CN:



(a) Determina el valor de  $\alpha$ . **Datos:**  $\text{pK}_a(\text{HCNO}) = 3,5$  ;  $\text{pK}_w = 14$ .

$$E^\circ(\text{NCO}^-/(\text{CN})_2) = \alpha = \text{_____} \text{ V}$$



Al igual que los bihalógenos, el cianógeno  $(\text{CN})_2$  dismuta en medio básico.

- (b) Describe empleando reacciones químicas balanceadas, la reacción de dismutación del cianógeno  $(\text{CN})_2$  en medio básico.

- (c) Como se observa en el diagrama de Latimer anterior, tanto el HCN como el HCNO son ácidos débiles. Determina el pH de una solución de NaCN 0,2 M. **Dato:**  $\text{p}K_a(\text{HCN}) = 9,3$ ,  $\text{p}K_w = 14$ .

pH = \_\_\_\_\_



(d) Existen derivados calcogenados del cianógeno  $(\text{CN})_2$ , como por ejemplo el tiocianógeno  $(\text{SCN})_2$  y el seleniocianógeno  $(\text{SeCN})_2$ . Describe la estructura del seleniocianógeno empleando estructuras de Lewis. La conectividad en este sistema es del tipo N-C-Se-Se-C-N.

(e) Si bien existen las especies  $(\text{SCN})_2$  y  $(\text{SeCN})_2$ , el análogo de oxígeno  $(\text{OCN})_2$  no se conoce. ¿A qué crees que se deba esto? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s) (puede ser más de una).

i. La molécula de  $(\text{OCN})_2$  resulta inestable debido a la debilidad de los enlaces simples O-O.

ii. La molécula de  $(\text{OCN})_2$  resulta inestable debido a la debilidad de los enlaces dobles O=O.

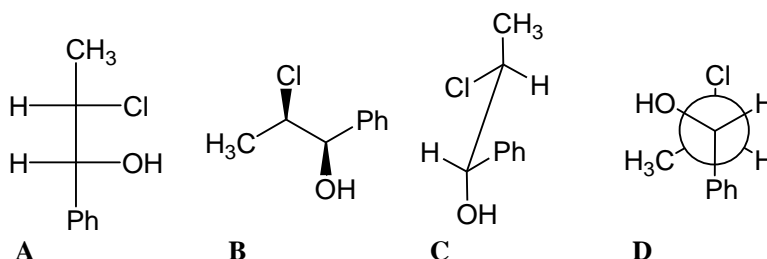
iii. La molécula de  $(\text{OCN})_2$  resulta inestable debido a que los átomos de oxígeno son pequeños por lo que los pares libres de los oxígenos presentan fuertes repulsiones, debilitando el enlace.

iv. La molécula de  $(\text{OCN})_2$  resulta inestable debido a que el solapamiento de los orbitales de los oxígenos es ineficiente, lo cual debilita el enlace O-O.



**Ejercicio 4 (25 Puntos)**

(a) Cuentas con los siguientes compuestos:



¿Cuál es la relación de estereoisomería que presentan dichos compuestos? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

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

(iv) Los compuestos **B** y **C** son la misma molécula

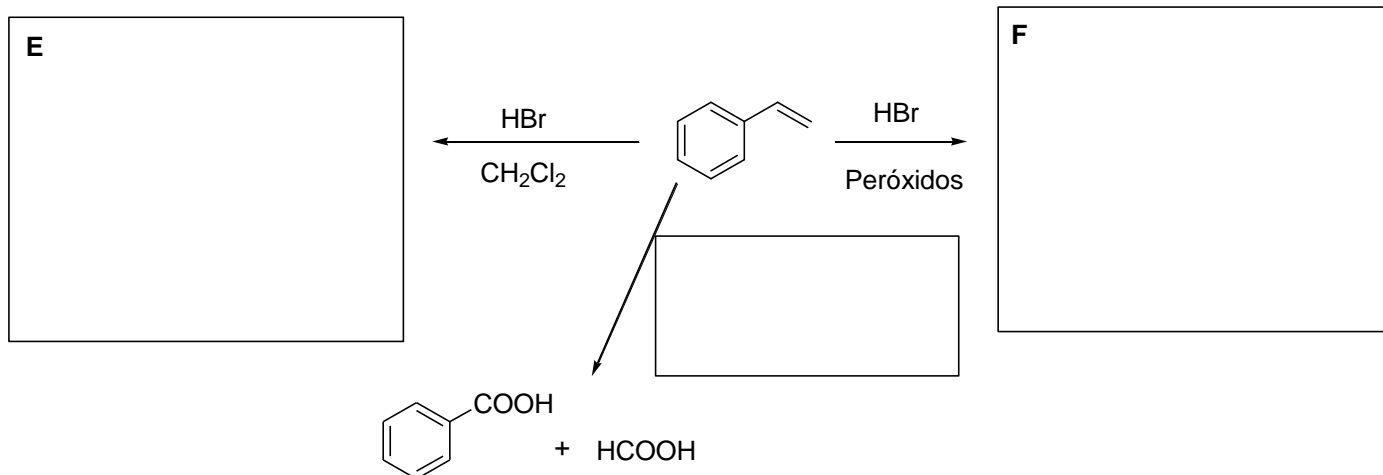
(ii) Los compuestos **A** y **D** son enantiómeros

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

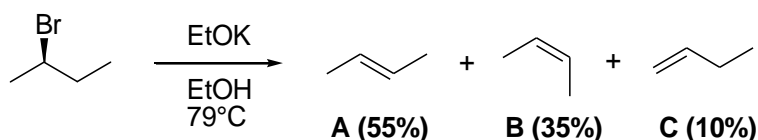
(iii) Los compuestos **B** y **D** son diastereómeros

(vi) El compuesto **D** es un compuesto meso

(b) Dibuja en los correspondientes recuadros las estructuras de los productos **E** y **F** e indica el reactivo necesario para obtener ácido benzoico y ácido fórmico.

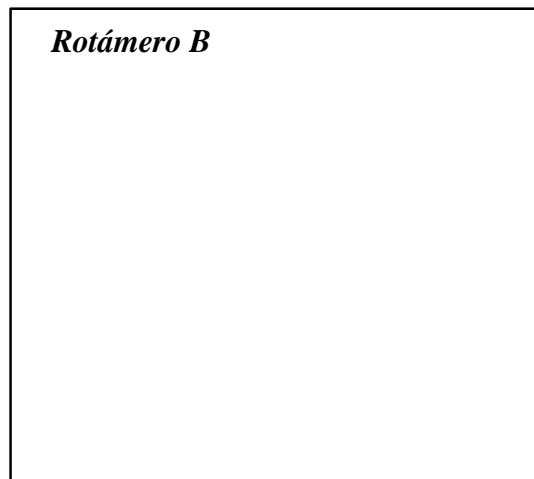
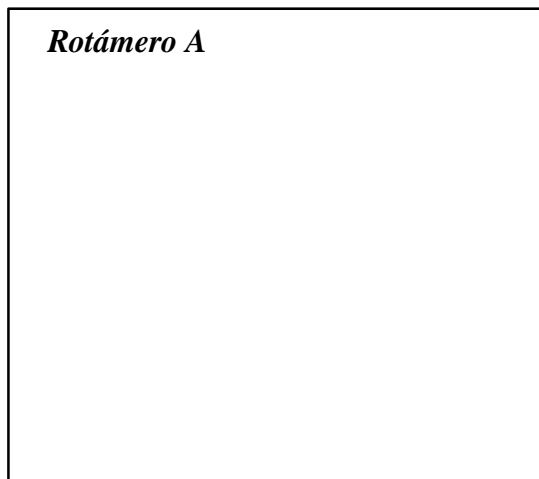


(c) Se llevó a cabo la siguiente reacción, obteniéndose los productos **A**, **B** y **C** con los rendimientos químicos que se indican.





- i. Dibuja los rotámeros que son responsables de dar los productos **A** y **B** en los correspondientes recuadros.



- ii. ¿Por qué el rotámero **A** que es responsable de dar el producto **A** presenta una menor energía que el rotámero **B** responsable de dar el producto **B**? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correctas.

(i) Por que en el rotámero **B** hay mayor impedimento estérico que en el rotámero **A**.

(ii) Por que en el rotámero **A** no se alcanza una conformación antiperiplanar.

(iii) Por que el rotámero **A** se encuentra en la conformación antiperiplanar adecuada de modo que los sustituyentes no presenten interacción entre ellos .

(iv) Por que el rotámero **B** se encuentra en la conformación antiperiplanar adecuada pero los sustituyentes presentan una fuerte interacción estérica.



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

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \approx 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$	$pV = nRT$	$P_i = x_i P_i^*$
$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(\bar{V} - b) = RT$	$q = i.t$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G = -RT \ln K$
Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$ , $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$ , $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

orden cero	orden uno	orden 2
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática  $ax^2 + bx + c = 0$  son  $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$