



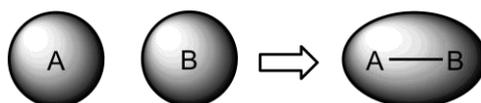
**Nota:** En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que  $T = 298,15\text{ K}$  en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra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

### Nota Inicial

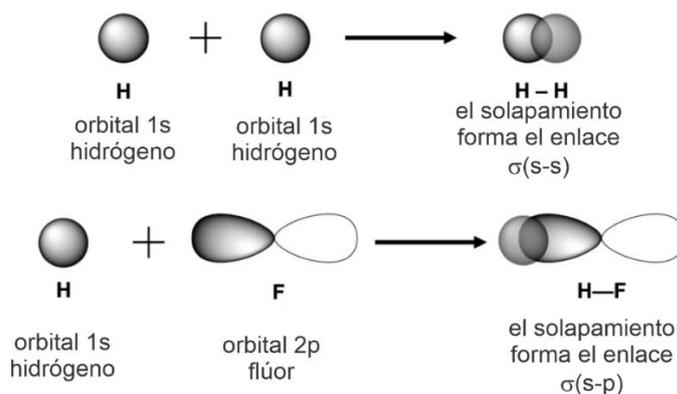
El eje temático del examen está centrado en los enlaces covalentes. Exploraremos a lo largo de los diferentes ejercicios los motivos por los cuales se forman y sobre todo la manera en que se estabilizan los mismos. Si bien puedes resolver los ejercicios en el orden que desees, ten presente que el objetivo del examen es ir “construyendo una historia” para que salgas de rendirlo sintiendo que aprendiste cosas nuevas. Te recomiendo, entonces, que resuelvas los ejercicios en orden.

### Ejercicio 1: Armando Enlaces (30 Puntos, 63 Marcas Totales)

Un enlace covalente se produce cuando dos átomos se unen compartiendo la densidad electrónica.



Uno de los requisitos más importantes para formar un enlace covalente que sea fuerte aparece naturalmente cuando empleamos la Teoría de Enlace de Valencia, según la cual los enlaces químicos pueden pensarse formados por el solapamiento de los orbitales atómicos correspondientes de los átomos que se enlazan. Para que un enlace covalente sea fuerte, los orbitales de los átomos que se enlazan deben solapar eficientemente.



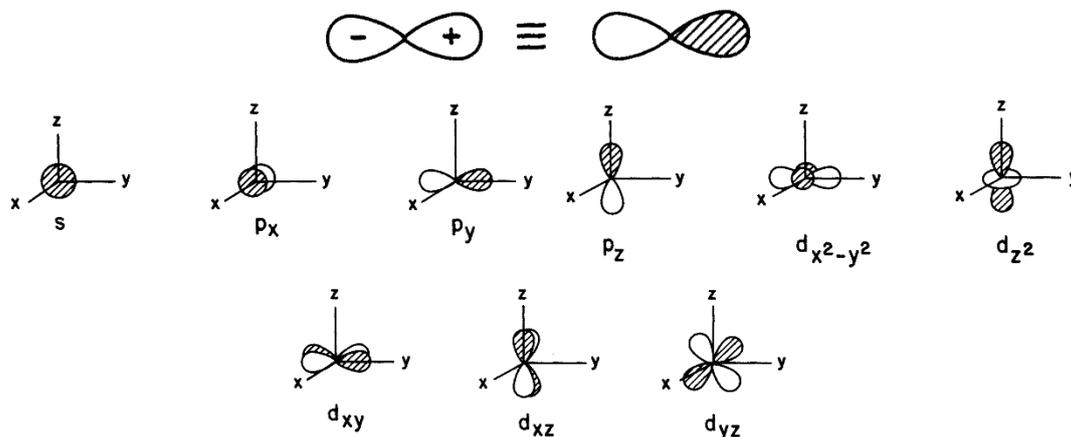
Pero... ¿qué significa “solapar eficientemente”? ¿qué factores influyen en un “buen solapamiento”?

El concepto de “solapamiento orbital” (S), que típicamente interpretamos empleando dibujos como los anteriores, tiene una definición matemática exacta en el marco de la química cuántica, por lo que puede ser calculado numéricamente (es la “integral espacial del producto escalar de los orbitales involucrados”). Como te imaginarás, estos cálculos exceden por completo el nivel de este examen.

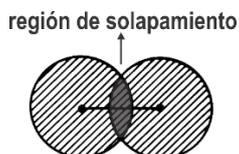


Por fuera de las cuentas duras, el solapamiento obedece reglas cualitativas bastante sencillas, algunas de las cuales se ejemplifican a continuación:

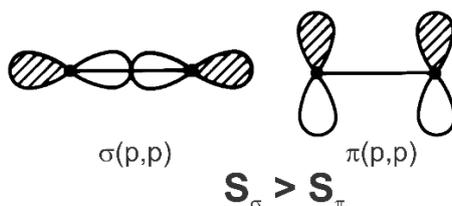
- 1- Los orbitales atómicos son funciones matemáticas y como tales tienen signo.



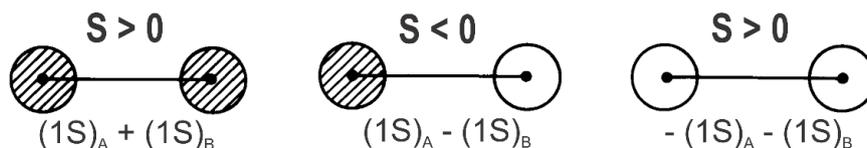
- 2- El solapamiento está vinculado con la región en la que se superponen los orbitales que forman el enlace. A mayor superposición, mayor solapamiento:



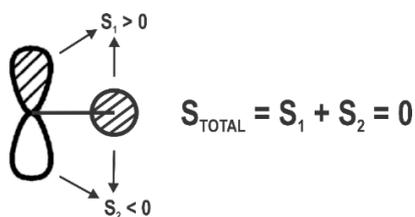
- 3- Los solapamientos frontales son más eficientes que los transversales.



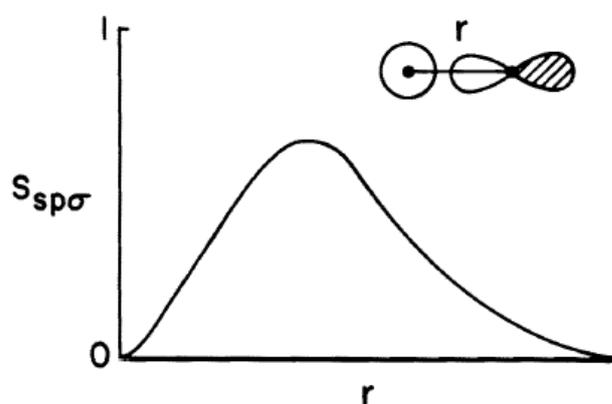
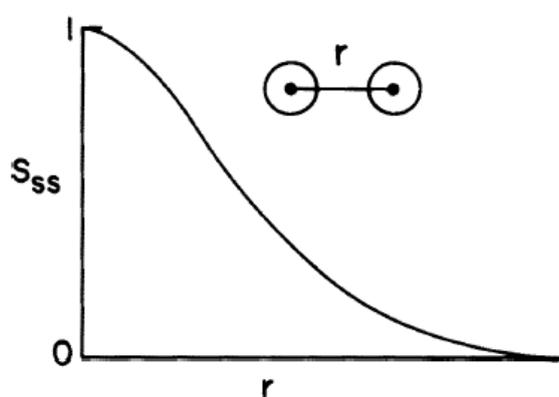
- 4- En el proceso de formar un enlace, los orbitales pueden sumarse o restarse. El solapamiento de lóbulos con el mismo signo es positivo, y el solapamiento de lóbulos con distinto signo es negativo.



- 5- El Solapamiento total en un sistema es la suma de los solapamientos parciales. En algunos sistemas, los solapamientos negativos y positivos se compensan generando  $S = 0$  (“anulación por simetría”).



Los gráficos que se presentan a continuación muestran el valor del solapamiento de dos orbitales s (izquierda) y un orbital s y un orbital p (derecha) en función de la distancia ( $r$ ) entre ellos. Notar que, al calcular  $S$ , esta magnitud adopta un valor entre 0 y 1, siendo 0 cuando el solapamiento es nulo, y 1 en la situación en la cual el solapamiento es total.



(a) ¿Por qué en ambos gráficos el solapamiento se aproxima a cero para valores de  $r$  grandes? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

- i.* Porque al acortar la distancia entre los orbitales, el solapamiento va mejorando.
- ii.* Porque al aumentar la distancia entre los orbitales, la región solapada va achicándose, y eventualmente se vuelve ínfima.
- iii.* Porque a distancias largas la molécula se rompe.
- iv.* Porque al aumentar la distancia entre los orbitales, la región solapada va aumentando.

(b) ¿Por qué el gráfico de la derecha (solapamiento s-p) se anula para  $r = 0$  mientras que el de la izquierda (solapamiento s-s) no? **5 MARCAS**

- i.* Porque en  $r = 0$  el solapamiento s-p se anula por simetría mientras que el s-s no.
- ii.* Porque el solapamiento s-p pasa por un máximo en  $r > 0$ .
- iii.* Porque los orbitales s y p son diferentes y entonces se anulan en  $r = 0$ .
- iv.* Porque en  $r = 0$  el solapamiento s-s se anula por simetría mientras que el s-p no.

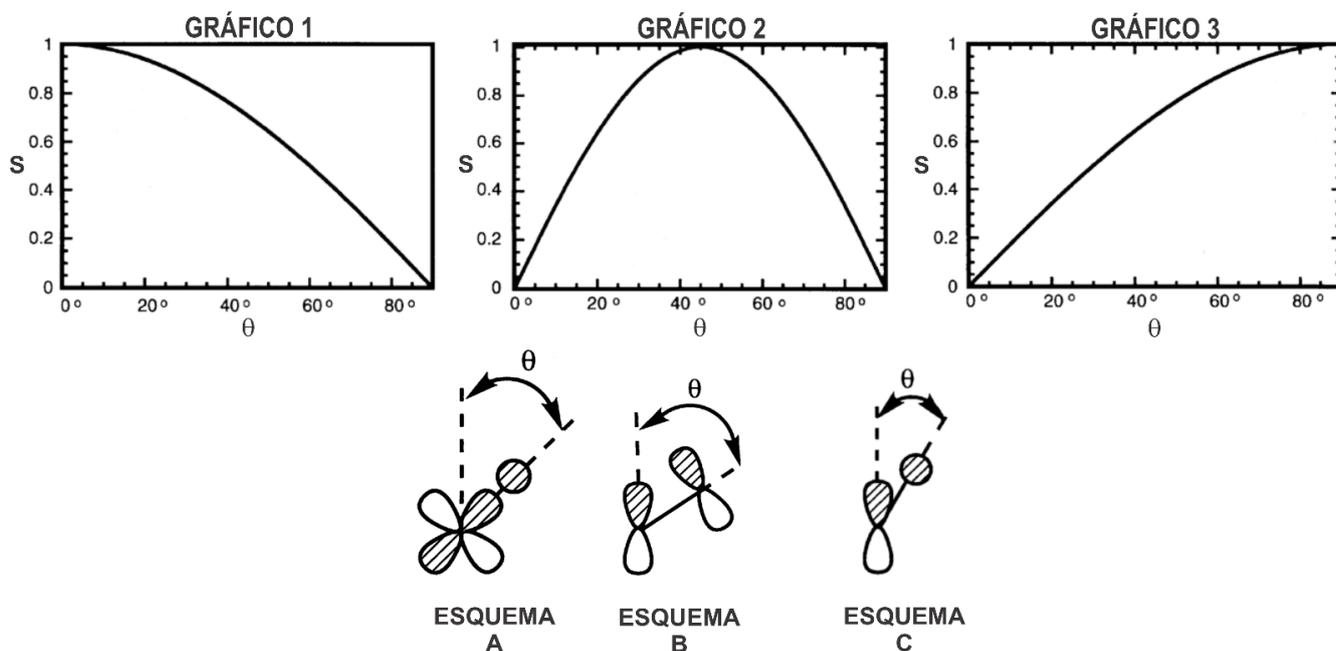


(c) ¿Por qué el gráfico de la derecha (**solapamiento s-p**) nunca alcanza el valor de  $S = 1$ ? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

- i.* Porque el máximo se alcanza a  $r > 0$ .
- ii.* Porque el solapamiento se anula por simetría.
- iii.* Porque al ser diferentes orbitales, no pueden acercarse lo suficiente como para asegurar  $S = 1$ .
- iv.* Porque el orbital p posee lóbulos de diferentes signos lo cual genera que siempre haya una contribución negativa al solapamiento.

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

A continuación, se presentan tres gráficos (1, 2 y 3) de solapamiento en función del ángulo entre orbitales, así como también tres esquemas que representan dichos solapamientos (A, B y C). ¡NO ESTÁN NECESARIAMENTE ORDENADOS!



(d) Indica a qué esquema (A, B, o C) corresponde cada gráfico.

EL GRÁFICO 1 CORRESPONDE AL ESQUEMA C

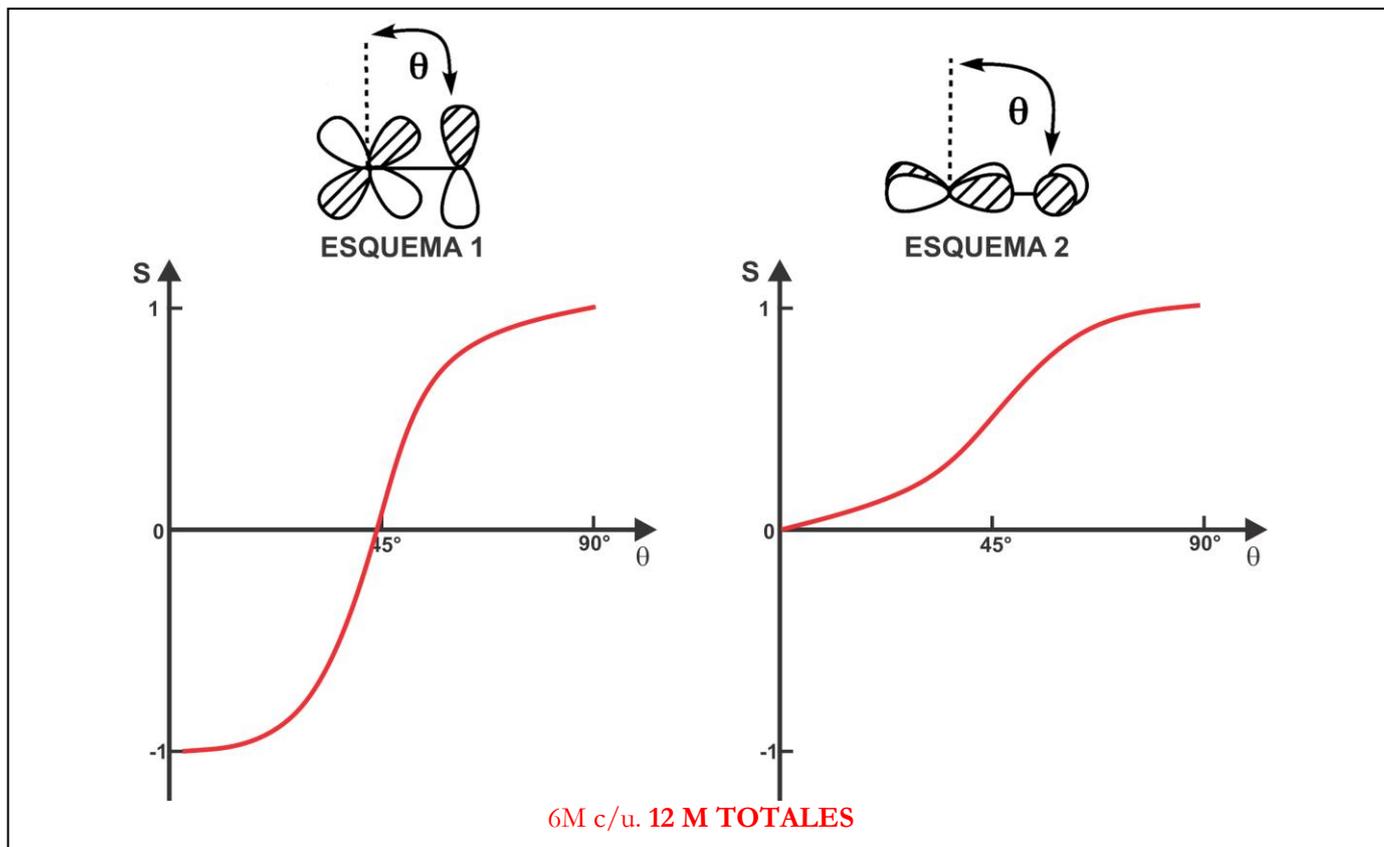
EL GRÁFICO 2 CORRESPONDE AL ESQUEMA A

EL GRÁFICO 3 CORRESPONDE AL ESQUEMA B

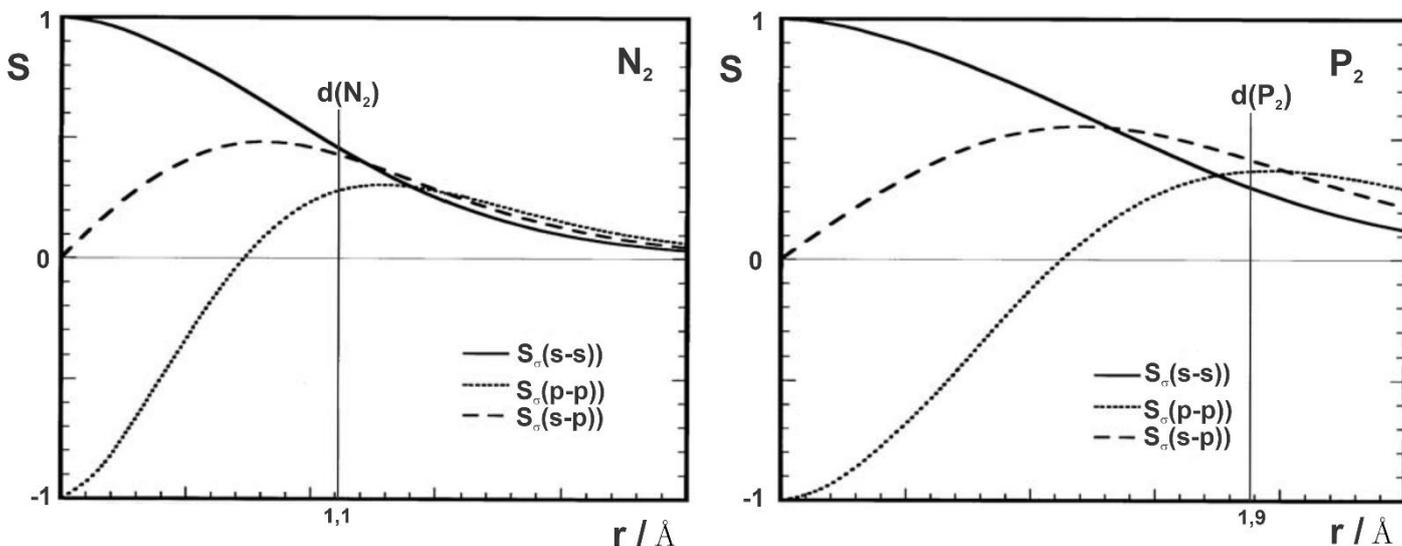
**4 MARCAS CADA CORRECTA. -4 MARCAS CADA INCORRECTA. MINIMO 0. 12M TOTALES**



(e) Grafica de manera cualitativa el solapamiento en función del ángulo para los dos esquemas que se presentan a continuación. Asume que  $S = 1$  cuando en cada situación el solapamiento alcanza el máximo posible.



Los gráficos que se muestran a continuación muestran los solapamientos de tipo  $\sigma$  de orbitales los orbitales s y p de valencia del Nitrógeno (2s, 2p) y el Fósforo (3s, 3p) en función de la distancia entre los átomos. En los gráficos se indica también (como una línea vertical) la distancia de enlace de equilibrio de las moléculas de  $N_2$  y  $P_2$ .





(f) Analiza críticamente los gráficos y marca con una cruz (X) **todas** las afirmaciones verdaderas dentro de las siguientes opciones. **¡Puede ser más de una!** 3M c/u. -3M las incorrectas. Mínimo 0. **9M TOTALES**

- |       |   |                                     |
|-------|---|-------------------------------------|
| i.    | Las distancias de enlace de equilibrio de ambos sistemas surgen fundamentalmente de optimizar los solapamientos s-s.  | <input type="checkbox"/>            |
| ii.   | Las distancias de enlace de equilibrio de ambos sistemas surgen fundamentalmente de optimizar los solapamientos p-p.  | <input checked="" type="checkbox"/> |
| iii.  | Las distancias de enlace de equilibrio de ambos sistemas surgen fundamentalmente de optimizar los solapamientos s-p.  | <input type="checkbox"/>            |
| iv.   | Los orbitales 2s/2p del P son más externos y extendidos que los orbitales 3s/3p del N, lo cual genera que los solapamientos que involucran orbitales p alcancen máximos a mayores distancias. | <input type="checkbox"/>            |
| v.    | Los orbitales 3s/3p del P son más externos y extendidos que los orbitales 2s/2p del N, lo cual genera que los solapamientos que involucran orbitales p alcancen máximos a mayores distancias. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| vi.   | Los orbitales 3s/3p del P son más externos y extendidos que los orbitales 2s/2p del N, lo cual genera que los solapamientos que involucran orbitales p alcancen máximos a menores distancias. | <input type="checkbox"/>            |
| vii.  | Los solapamientos s-p alcanzan un máximo para ambos sistemas a menores distancias que los solapamientos p-p debido a que los orbitales s son más internos que los p.                          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| viii. | Los solapamientos s-p alcanzan un máximo para ambos sistemas a menores distancias que los solapamientos p-p debido a que los orbitales s son más externos que los p.                          | <input type="checkbox"/>            |
| ix.   | Los solapamientos s-p alcanzan un máximo para ambos sistemas a mayores distancias que los solapamientos p-p debido a que los orbitales s son más externos que los p.                          | <input type="checkbox"/>            |

A la hora de analizar tendencias periódicas para comparar la fuerza de enlaces químicos formados por diferentes elementos, la eficiencia del solapamiento es una herramienta clave. Algunas de las características más importantes son:

- Conforme las distancias de enlace aumentan, típicamente los solapamientos empeoran y los enlaces se debilitan.
- Los enlaces empeoran cuando los orbitales se vuelven “difusos” (esto sucede, por ejemplo, al aumentar el número cuántico principal de un dado orbital), ya que, en estos orbitales, el volumen solapado es bajo con respecto al volumen total del orbital.

Con estas propiedades en mente, analizaremos algunos procesos químicos reales en los cuales la fuerza de un enlace químico es una magnitud definitoria para comprender sus propiedades.



- (g) Si la fuerza del enlace H–X (es decir, qué tan difícil resulta romperlo) fuese el factor determinante para definir la acidez de los hidrácidos de los halógenos, ¿cuál esperas que sea el ácido más débil? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

i.	HF	<input checked="" type="checkbox"/>
ii.	HCl	<input type="checkbox"/>
iii.	HBr	<input type="checkbox"/>
iv.	HI	<input type="checkbox"/>

- (h) Si la fuerza del enlace X–X fuese el factor determinante para definir la capacidad reductora de los halogenuros X<sup>-</sup> (según  $2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$ ), ¿cuál sería el reductor más fuerte? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

i.	El reductor más fuerte sería el Cl <sup>-</sup>	<input checked="" type="checkbox"/>
ii.	El reductor más fuerte sería el Br <sup>-</sup>	<input type="checkbox"/>
iii.	El reductor más fuerte sería el I <sup>-</sup>	<input type="checkbox"/>
iv.	Todos serían igual de reductores porque los X <sup>-</sup> no poseen enlaces X–X.	<input type="checkbox"/>

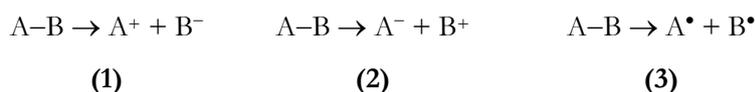
- (i) Si la fuerza del enlace E–H fuese la responsable de la capacidad de “ceder hidruros” de los compuestos [BH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, ¿cuál de estas especies sería un mejor reductor? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

i.	[BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	<input type="checkbox"/>
ii.	[AlH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	<input checked="" type="checkbox"/>
iii.	Estas especies no son reductoras	<input type="checkbox"/>
iv.	Ambas serán igualmente reductoras.	<input type="checkbox"/>



**Ejercicio 2: Rompiendo Enlaces (40 Puntos, 214 Marcas Totales)**

En el ejercicio anterior analizamos la importancia de un buen solapamiento para conseguir enlaces fuertes. En este ejercicio vamos a analizar cómo se rompen los enlaces. En primer lugar, los enlaces covalentes pueden romperse de tres formas posibles, dependiendo de cómo se distribuyen los electrones en las especies disociadas:



Las primeras dos formas se conocen con el nombre de “rupturas heterolíticas”, y dan origen a iones. La tercera forma, implica una “ruptura homolítica”, y da lugar a especies neutras.

Cualquier reacción química puede pensarse como un proceso complejo en el cual se rompen y forman enlaces, siendo esas rupturas/formaciones homolíticas o heterolíticas.

- (a) Para los procesos químicos que se describen a continuación, indica si la formación/ruptura de enlaces químicos involucrados procede a través procesos homolíticos, heterolíticos, o mixtos (si hay ambos tipos). Escribe “HOMOLÍTICA” / “HETEROLÍTICA” / “MIXTA”. 5M c/u. 30 Marcas Totales

**Proceso 1:** Disolución de HCl(g) en agua.

En el Proceso 1 la ruptura/formación de enlaces es HETEROLÍTICA

**Proceso 2:** Formación de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(g) por dimerización de NO<sub>2</sub>(g) a baja temperatura.

En el Proceso 2 la ruptura/formación de enlaces es HOMOLÍTICA

**Proceso 3:** Disociación del dianión tetrasulfuro en solventes apróticos: [S<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> → 2[S<sub>2</sub>]<sup>-</sup>

En el Proceso 3 la ruptura/formación de enlaces es HOMOLÍTICA

**Proceso 4:** Disociación del dianion tetrasulfuro en agua a pH = 3: [S<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup> → 2HS<sub>2</sub>

En el Proceso 4 la ruptura/formación de enlaces es MIXTA

**Proceso 5:** Reacción de I<sub>2</sub> con I<sup>-</sup> para dar I<sub>3</sub><sup>-</sup>

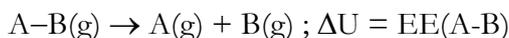
En el Proceso 5 la ruptura/formación de enlaces es HETEROLÍTICA

**Proceso 6:** Autoprotólisis del agua

En el Proceso 6 la ruptura/formación de enlaces es HETEROLÍTICA



La “fuerza” de un enlace se suele cuantificar a través de la llamada “Energía de Enlace” (EE). Esta magnitud corresponde al cambio de energía interna asociado al proceso de romper un enlace químico de manera homolítica, en fase gaseosa:



La tabla que se presenta a continuación muestra los valores típicos de algunas energías de enlace. Muchos de estos valores serán útiles para resolver los diferentes ítems de este ejercicio, así que ten esta tabla a mano.

Enlace	Energía (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Enlace	Energía (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Enlace	Energía (kJ.mol <sup>-1</sup> )
N-N	167	N≡N	946	H-H	432
P-P	201	P≡P	481	C-H	411
C-C	346	Cl-Cl	240	P-O	335
C=C	602	Br-Br	190	O-H	458
C≡C	835	I-I	149	F-H	565

Tabla 1. Valores experimentales de algunas energías de enlaces químicos.

- (b) Analizando los enlaces que se rompen y los que se forman, estima el  $\Delta U$  del proceso de hidrogenación de eteno para dar etano. **20 Marcas Totales**

Reacción de Hidrogenación del Eteno:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$  (5M)

#### Cálculos del $\Delta U_{\text{rxn}}$

En el proceso de hidrogenación:

Se rompen 1 enlace C=C, 1 enlace H-H y se forman 1 enlace C-C, y 2 enlaces C-H

Romper enlaces es endotérmico. Formarlos es exotérmico

$$\Delta U = EE(\text{C}=\text{C}) + EE(\text{H}-\text{H}) - EE(\text{C}-\text{C}) - 2EE(\text{C}-\text{H}) = (602 + 432 - 346 - 2 \times 411) \text{ kJ/mol} =$$

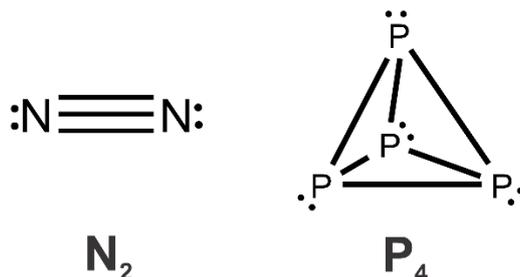
$$\Delta U = -134 \text{ kJ/mol}$$

8 Marcas romper y formar los enlaces correctos. 5 marcas poner en la cuenta las energías de enlace con los signos adecuados. 2 marcas la cuenta final.

$$\Delta U_{\text{rxn}} = -134 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



La variedad alotrópica del nitrógeno es N<sub>2</sub>, mientras que para el caso del fósforo es P<sub>4</sub>.



(c) ¿A qué se debe que estas especies, que pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, posean variedades alotrópicas tan distintas? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! 4 Marcas cada correcta. -4 Marcas cada incorrecta. Mínimo 0M. 12 Marcas Totales

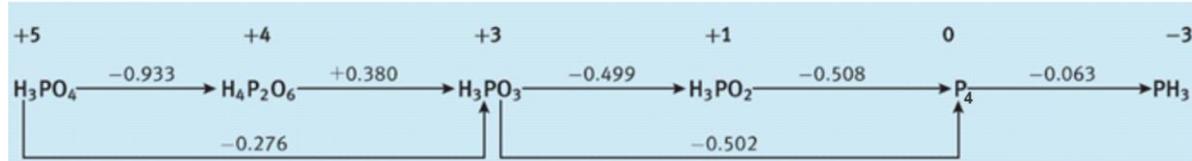
- |              |  |                                     |
|--------------|--|-------------------------------------|
| <i>i.</i>    | Esto se produce porque al bajar en el grupo disminuye mucho la capacidad para formar enlaces múltiples.                          | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>ii.</i>   | Esto se produce porque al bajar en el grupo aumenta mucho la capacidad para formar enlaces múltiples.                            | <input type="checkbox"/>            |
| <i>iii.</i>  | Esto se produce porque los enlaces simples N–N son notablemente malos.   | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>iv.</i>   | Esto se produce porque los enlaces simples P–P son notablemente malos.   | <input type="checkbox"/>            |
| <i>v.</i>    | Esto se produce porque el fósforo puede expandir el octeto mientras que el nitrógeno no.   | <input type="checkbox"/>            |
| <i>vi.</i>   | Esto se produce porque el nitrógeno no puede expandir el octeto.   | <input type="checkbox"/>            |
| <i>vii.</i>  | Porque $EE(\text{N}\equiv\text{N}) > 3EE(\text{N}-\text{N})$ mientras que $EE(\text{P}\equiv\text{P}) < 3 EE(\text{P}-\text{P})$ | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>viii.</i> | Porque $EE(\text{N}\equiv\text{N}) < 3EE(\text{N}-\text{N})$ mientras que $EE(\text{P}\equiv\text{P}) > 3 EE(\text{P}-\text{P})$ | <input type="checkbox"/>            |

A diferencia del N<sub>2</sub> que es extremadamente inerte (motivo por el cual nuestra atmósfera está compuesta en un 76% por él), el P<sub>4</sub> es muy reactivo. Esta reactividad se pone de manifiesto, por ejemplo, cuando reacciona con agua, dismutando en fosfina (PH<sub>3</sub>) y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

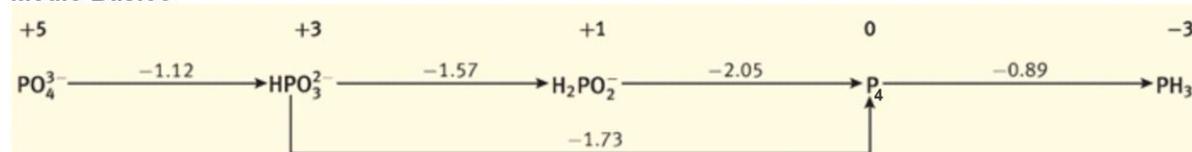
A continuación, se presentan los diagramas de Latimer del Fósforo en medio ácido y básico.



Medio Ácido



Medio Básico



(d) Describe, empleando ecuaciones químicas balanceadas, el proceso de dismutación de  $P_4$  en agua, y calcula el  $\Delta E^\circ$  de dicho proceso en medio ácido.



Cálculos del  $\Delta E^\circ$

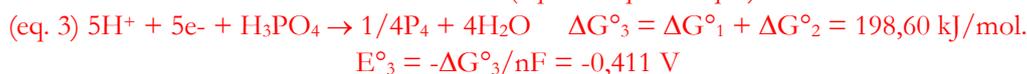
Debo calcular  $\Delta E^\circ = E^\circ(P_4/PH_3) - E^\circ(H_3PO_4/P_4)$

El Latimer ya me da el  $E^\circ(P_4/PH_3) = -0,063 V$

Para calcular  $E^\circ(H_3PO_4/P_4)$  usaré la Ley de Hess:



Sumo las anteriores (eq. 3 = eq. 1 + eq. 2)



Finalmente,  $\Delta E^\circ = E^\circ(P_4/PH_3) - E^\circ(H_3PO_4/P_4) = -0,063V - (-0,411V) = 0,35V$

5 Marcas el balanceo.

15 marcas el cálculo correcto del  $E^\circ(H_3PO_4/P_4)$  (5 M plantear bien ecuaciones, 5M hacer bien Hess con  $\Delta G^\circ$ , y 5 Marcas hacer la cuenta bien.)

Si calcula el  $E^\circ$  buscado como  $((2E^\circ_1 + 3E^\circ_2)/5) = E^\circ_3$  darle todo el puntaje. Es legal)

5 Marcas el cálculo final.

**25 Marcas Totales**

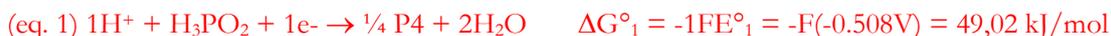
$\Delta E^\circ = \underline{\quad 0,35 \quad} V$



(e) Calcula el pK<sub>a</sub> del ácido hipofosforoso, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>. **Datos:** K<sub>w</sub> = 1×10<sup>-14</sup>.

Busco H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

Para resolver el ejercicio, plantearé una cupla que involucre el H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> en ambos medios:



$$\text{Hago (3) = (1) - (2)}$$



Planteo la autoprotólisis del agua:



Llego a la ecuación buscada haciendo (5) = (3) + 2(4)



$$K_a = \exp(-\Delta G^\circ_5/RT) = 0,01175$$

$$pK_a = 1,92$$

5 Marcas plantear la ecuación buscada bien. 10 Marcas escribir las hemirreacciones en ambos medios. 10 Marcas usar la autoprotólisis bien. 10 Marcas por cuentas en todas partes.

**35 Marcas Totales**

$$pK_a(\text{H}_3\text{PO}_2) = \underline{\quad 1,93 \quad}$$

(f) ¿Por qué crees que el P<sub>4</sub> es tan reactivo frente al agua? Marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! **5Marcas c/u. -5M incorrectas. 15 MARCAS TOTALES**

i. Porque la especie presenta elevada tensión angular.

ii. Porque el P<sub>4</sub> no posee enlaces múltiples, lo cual le da fragilidad y aumenta su reactividad.

iii. Porque cada fósforo posee un par libre que se halla dirigido hacia el exterior de la molécula, accesible para reaccionar actuando como ácido de Lewis.



*iv.* Porque cada fósforo posee un par libre que se halla dirigido hacia el exterior de la molécula, accesible para reaccionar actuando como base de Lewis.



*v.* Porque los enlaces P–O son mucho mejores que los enlaces P–P.



*vi.* Porque los enlaces P–O son peores que los enlaces P–P.

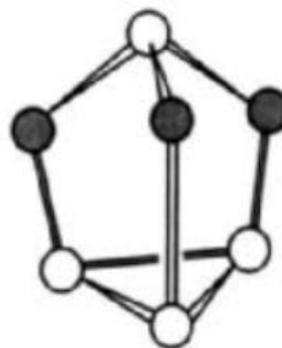
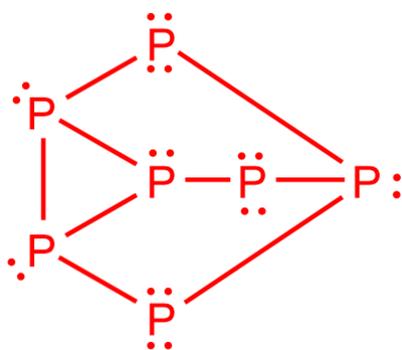
*vii.* Porque el agua es un solvente capaz de dar reacciones redox.

*viii.* Porque la fosfina que se forma es una especie muy estable.



Cuando el fósforo es reducido en ambientes anhidros, forma especies de elevada molecularidad, como puede ser el anión heptafosfuro,  $[P_7]^{3-}$ . En esta especie, hay tres “tipos” distintos de átomos de fósforo que presentan distintos entornos químicos, en una relación 3:3:1.

(g) Propone una estructura de Lewis razonable para el anión heptafosfuro,  $[P_7]^{3-}$ .

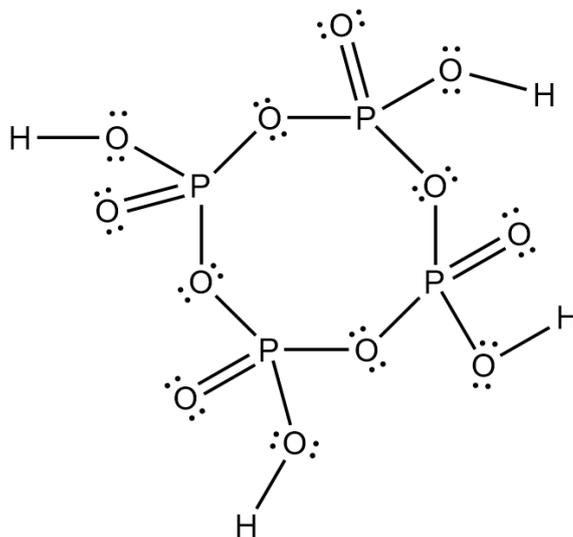


10 Marcas. Para pescar al oro 1.

La tendencia a formar estructuras de elevada molecularidad en el caso del fósforo no se encuentra sólo en la comparación  $N_2$  vs  $P_4$ , si no que sucede también en óxidos, oxoácidos, y múltiples especies. A modo de ejemplo, mientras que el oxoácido principal del Nitrógeno en estado de oxidación (V) es el  $HNO_3$ , para el caso del fósforo se han encontrado múltiples especies, como puede ser el  $H_4P_4O_{12}$ .



- (h) Propone una estructura de Lewis razonable para el  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ , teniendo en cuenta que la molécula es cíclica, todos los fósforos son equivalentes, y que hay tres grupos de oxígenos equivalentes.



10 Marcas

Linus Pauling realizó grandes contribuciones al desarrollo de las teorías de enlace. A lo largo de sus estudios, encontró que las energías de enlace en sistemas heteronucleares ( $EE(A-B)$ ) son casi siempre más fuertes que el promedio de las energías de enlaces de los sistemas homonucleares análogos  $EE(A-A)$  y  $EE(B-B)$ . Este fenómeno, lo atribuyó a la presencia de “cierto carácter iónico” presente en los enlaces polarizados, que resuenan con la estructura covalente pura, y que refuerza el enlace químico:



Basado en sus estudios, desarrolló una ecuación para estimar la energía de los enlaces  $A-B$  como el promedio geométrico de los enlaces homonucleares  $A-A$  y  $B-B$ , más un término vinculado a la diferencia de electronegatividad de los átomos:

$$EE(A-B) = \sqrt{EE(A-A) \cdot EE(B-B)} + C(\chi_A - \chi_B)^2$$

Aquí,  $C = 96,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , y  $\chi_A$  y  $\chi_B$  representan las electronegatividades de los átomos  $A$  y  $B$  en la escala de Pauling (que fue diseñada oportunamente para ajustar a esta ecuación).



- (i) Estima la energía del enlace Br–H, empleando los datos que consideres necesarios de la Tabla 1, y sabiendo que  $\chi_{\text{H}} = 2,1$  y  $\chi_{\text{Br}} = 2,8$ .

$$EE(\text{Br} - \text{H}) = \sqrt{EE(\text{Br} - \text{Br}) \cdot EE(\text{H} - \text{H})} + C(\chi_{\text{Br}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$EE(\text{Br} - \text{H}) = \sqrt{190.432} + 96,5(2.8 - 2.1)^2 = 333,8 \text{ kJ/mol}$$

5 Marcas elegir bien las magnitudes a meter en la ecuación. 5 Marcas las cuentas.  
**10 Marcas Totales**

$$EE(\text{Br}-\text{H}) = \underline{\quad 333,8 \quad} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (j) Sabiendo que  $EE(\text{H}-\text{I}) = 269 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calcula la electronegatividad del Iodo en la escala Pauling,  $\chi_{\text{I}}$ . Usa los datos que consideres necesarios de la Tabla 1, y recuerda que  $\chi_{\text{H}} = 2,1$ .

$$EE(\text{I} - \text{H}) = \sqrt{EE(\text{I} - \text{I}) \cdot EE(\text{H} - \text{H})} + C(\chi_{\text{I}} - \chi_{\text{H}})^2$$

$$269 = \sqrt{149.432} + 96.5(\chi_{\text{I}} - 2.1)^2$$

$$(\chi_{\text{I}} - 2.1)^2 = 0.15$$

$$|\chi_{\text{I}} - 2.1| = 0,40$$

Al llegar a este punto, deben razonar que el Iodo es más electronegativo que el hidrógeno (por ejemplo, razonando que en HI la polaridad es  $\text{H}^+-\text{I}^-$ ) y por lo tanto  $c_{\text{I}} = 2.5$

5 Marcas usar la ecuación. 5 Marcas definir que  $\chi_{\text{I}} > \chi_{\text{H}}$ , 5 Marcas las cuentas.

**15 Marcas Totales**

$$\chi_{\text{I}} = \underline{\quad 2,5 \quad}$$

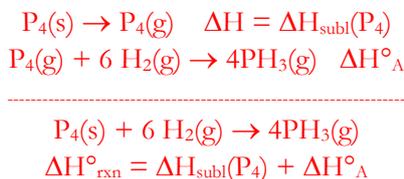


- (k) Calcula el  $\Delta G^\circ_f(\text{PH}_3, \text{g})$  (o sea, la formación de  $\text{PH}_3(\text{g})$  a partir de  $\text{P}_4(\text{s})$  e  $\text{H}_2(\text{g})$ ) y determina si este proceso es espontáneo en condiciones estándar a 298K. **Datos:**  $S^\circ(\text{PH}_3, \text{g}) = 210,12 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 130,57 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $S^\circ(\text{P}_4, \text{s}) = 41,09 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{sublimación}}(\text{P}_4, \text{s}) = 59 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ ;  $\chi_P = 2,1$ ;  $\chi_H = 2,1$ .

La reacción en cuestión es  $\text{P}_4(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{PH}_3(\text{g})$  (al final la normalizaré por mol de  $\text{PH}_3$ )

$$\text{Empecemos por } \Delta S^\circ = 4S^\circ(\text{PH}_3, \text{g}) - 6S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - S^\circ(\text{P}_4, \text{s}) = 15,97 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Ahora calculemos el  $\Delta H^\circ$ . Lo estimaré llevando al  $\text{P}_4$  a fase gaseosa, y luego rompiendo-formando los enlaces que correspondan.



Para estimar  $\Delta H_{\text{A}}$ , que no es un dato, usaré energías de enlace (¡toda la rxn es en fase gaseosa!). Se rompen 6 enlaces P-P (en un  $\text{P}_4$  hay 6 enlaces) + 6 enlaces H-H (de los 6 moles de  $\text{H}_2$ ), y se forman 12 enlaces P-H (3 enlaces por molécula, pero hay 4 moléculas de  $\text{PH}_3$  en los productos)

El  $\Delta U^\circ_{\text{A}}$  en fase gaseosa ( $\text{P}_4(\text{g}) + 6 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 4\text{PH}_3(\text{g})$ ), sería:

$$\Delta U = 6EE(\text{P-P}) + 6EE(\text{H-H}) - 12EE(\text{P-H}) = 6 \times (201) + 6 \times (432) - 12 \times (EE(\text{P-H}))$$

No conozco la  $EE(\text{P-H})$  así que la estimo empleando la ecuación de Pauling:

$$\begin{aligned} EE(\text{P-H}) &= \sqrt{EE(\text{P-P}) \cdot EE(\text{H-H})} + C(\chi_P - \chi_H)^2 \\ EE(\text{P-H}) &= \sqrt{201 \cdot 432} + 96,5(2,1 - 2,1)^2 = 294,7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\Delta U^\circ_{\text{A}} = 6EE(\text{P-P}) + 6EE(\text{H-H}) - 12EE(\text{P-H}) = 6 \times (201) + 6 \times (432) - 12 \times (294,7) = 261,6 \text{ kJ/mol}$$

Paso este valor de  $\Delta U^\circ_{\text{A}}$  a  $\Delta H^\circ_{\text{A}} \rightarrow \Delta H^\circ_{\text{A}} = \Delta U^\circ_{\text{A}} + \Delta(p.V) = \Delta U^\circ_{\text{A}} + (\Delta n)RT = \Delta U^\circ_{\text{A}} + (-3)RT = 254,5 \text{ kJ/mol}$

Tenemos finalmente que  $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = \Delta H_{\text{subl}}(\text{P}_4) + \Delta H^\circ_{\text{A}} = (59 + 254,7) \text{ kJ/mol} = 313,5 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 313,5 \text{ kJ/mol} - (298,15 \text{ K}) \times (15,97 \times 10^{-3} \text{ kJ/Kmol}) = 308,77 \text{ kJ/mol}$$

Por mol de  $\text{PH}_3$ , sería +77,2 kJ/mol

5M el  $\Delta S^\circ$ . Por el lado del  $\Delta H^\circ$ : 5M por descomponerlo en sublimación + rxn, 10M por calcular bien  $\Delta U_{\text{rxn}}$  a partir de enlaces y contándolos bien, 2M por pasar  $\Delta U$  a  $\Delta H$ , 5M por usar bien la eq. de Pauling. 5 Marcas por cálculo de  $\Delta G$  y decisión final.

**32 MARCAS TOTALES**

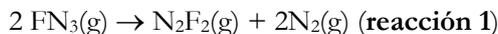
$$\Delta G^\circ_f(\text{PH}_3, \text{g}) = \underline{\quad 77,7 \quad} \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$$

¿El proceso es espontáneo? (SI/NO) = NO

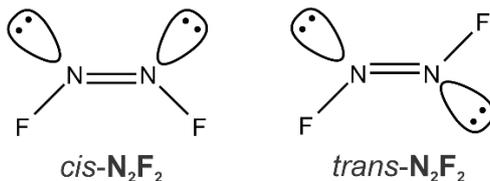


**Ejercicio 3: Química de Nitrogenados (30 Puntos, 95 Marcas Totales)**

La difluorodiacina,  $N_2F_2$ , es un gas incoloro que puede sintetizarse por descomposición térmica de la fluoroazida,  $FN_3$ , según:



La molécula de  $N_2F_2$  se presenta en forma de dos posibles “isómeros geométricos” de acuerdo a la disposición espacial de los átomos de Flúor en torno al doble enlace, como muestra la siguiente figura:



(a) ¿Cómo esperas que sean los puntos de ebullición para estos isómeros? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

- |   |   |
|---|---|
| <i>i.</i> $T_{eb}(cis) > T_{eb}(trans)$       | X |
| <i>ii.</i> $T_{eb}(cis) < T_{eb}(trans)$      |   |
| <i>iii.</i> $T_{eb}(cis) \cong T_{eb}(trans)$ |   |
| <i>iv.</i> No puede saberse.                  |   |

(b) Para estas especies, se encontraron que las distancias de enlace N–F,  $d(N-F)$ , son levemente diferentes. ¿En qué especie esperas que  $d(N-F)$  sea más larga? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 MARCAS**

- |   |   |
|---|---|
| <i>i.</i> $d(N-F, cis) > d(N-F, trans)$   | X |
| <i>ii.</i> $d(N-F, cis) < d(N-F, trans)$  |   |
| <i>iii.</i> $d(N-F, cis) = d(N-F, trans)$ |   |
| <i>iv.</i> No puede saberse.              |   |

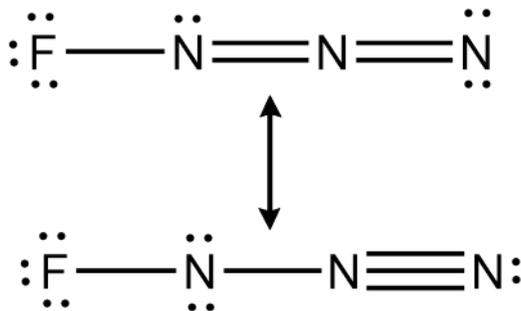
La Tabla que se presenta a continuación muestra parámetros geométricos relevantes para todas las especies involucradas en la **reacción 1**. En el caso del  $N_2F_2$ , sólo se incluye la información del isómero trans, que es el más estable en condiciones estándar.

	$FN_3$	$N_2F_2$	$N_2$
Conectividad	F-N-N-N	F-N-N-F	N-N
$d(N-N) / \text{Å}$	1,13 y 1,25	1,20	1,10
$d(N-F) / \text{Å}$	1,44	1,40	-



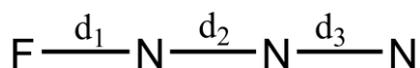
- (c) Dibuja la estructura de Lewis de la fluoroazida  $\text{FN}_3$  incluyendo todas las estructuras resonantes que contribuyen en mayor medida a la descripción del enlace. Asigna en el esquema presentado a qué enlace corresponde cada valor presentado en la tabla para esta molécula. **15M la Lewis, 10 M la asignación de distancias. 25M Totales**

Estructura(s) de Lewis de la fluoroazida,  $\text{FN}_3$ :



Otras estructuras tienen menor peso porque dejan una distribución peor de cargas formales.

Esquema de conectividad y rótulos de enlaces (¡esto NO es una Lewis!)



$$d_1 = \underline{1,44} \text{ \AA} \quad d_2 = \underline{1,25} \text{ \AA} \quad d_3 = \underline{1,13} \text{ \AA}$$

Por reacción de  $\text{N}_2\text{F}_2$  con agentes fluorantes puede obtenerse la tetrafluorohidracina,  $\text{N}_2\text{F}_4$ . Una característica notable de esta especie es que disocia fácilmente dando origen al **radical** difluoroamino,  $\text{NF}_2$ , según:



- (d) ¿Cómo esperas que sea el signo de  $\Delta U^\circ$  de esta reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 MARCAS**

i.  $\Delta U^\circ > 0$

ii.  $\Delta U^\circ < 0$

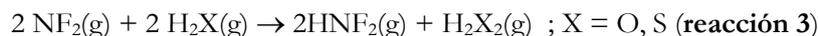
iii.  $\Delta U^\circ = 0$

iv. No puede saberse.

X

El radical  $\text{NF}_2$  reacciona tanto con  $\text{H}_2\text{O}$  como con  $\text{H}_2\text{S}$  formando agua oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) o disulfano ( $\text{H}_2\text{S}_2$ ) respectivamente, según:

**NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.**



X	EE(H-X) / kJ.mol <sup>-1</sup>	EE(X-X) / kJ.mol <sup>-1</sup>
O	458	142
S	363	226

(e) Analiza la ruptura y formación de enlaces en la **reacción 3** y decide para qué elemento (S vs O) la reacción será más espontánea. Muestra los cálculos o razonamientos mediante los cuales llegas al resultado en el recuadro siguiente.

Miro la reacción a través de los enlaces que se rompen y los que se forman:

Se rompen 2 enlaces H-X

Se forman 2 enlaces H-N y un enlace X-X

La formación del enlace H-N es irrelevante a la hora de mirar la tendencia, ya que es un término que estará tanto para oxígeno como para azufre, pero no cambia con X.

Por lo tanto, la discusión acá es dónde es más exotérmico este término:

$$2\text{EE}(\text{H-X}) - \text{EE}(\text{X-X})$$

Como se ve en la tabla, los enlaces O-H son los más difíciles de romper, y el enlace O-O es el peor para formar. A simple vista se llega a que la reacción con azufre está favorecida (los reactivos se rompen más fácilmente y el producto que se forma es mejor)

Hay muchas formas de responder este ejercicio. Veamos qué ponen y corriamos con criterio.

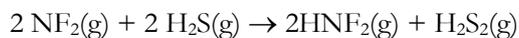
El puntaje máximo es 15 Marcas. En mi mente, los tres razonamientos inescusables son:

- Qué enlaces se rompen y cuáles se forman (5M)
  - El enlace N-H no importa (5M)
  - Comparativa de X-H vs X-X (5M)

**15 MARCAS TOTALES**



Se estudió la reacción del radical difluoroamino con ácido sulfhídrico a 25°C en fase gaseosa a empleando el método de las velocidades iniciales.



Exp.	$[\text{NF}_2]_0 / \text{M}$	$[\text{H}_2\text{S}]_0 / \text{M}$	$v_0 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
1	0,15	0,10	$1,2 \times 10^{-3}$
2	0,30	0,15	$3,6 \times 10^{-3}$
3	0,20	0,25	$4,0 \times 10^{-3}$
4	0,10	0,15	$1,20 \times 10^{-3}$

- (f) Determina el orden de reacción en cada reactivo (n y m) y la constante de velocidad  $k$  del proceso a 25°C. ¡No te olvides de colocar las unidades de  $k$ !

Este ejercicio se puede resolver de múltiples maneras, comparando diferentes experimentos. La forma más sencilla (a mi criterio) es empezar comparando los experimentos 2 y 4 en los cuales  $[\text{H}_2\text{S}]$  es constante. Ahí se ve que la reacción es de orden 1 en  $\text{NF}_2$ .

Con este dato, se puede usar cualquier experimento en el cual cambie  $[\text{H}_2\text{S}]$ , y encontrar que la reacción también es de orden 1 en esta especie.

$$\text{Finalmente, } k = 8,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

5 Marcas cada orden. 5 Marcas la constante (-3M si no le ponen las unidades).

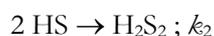
**15 Marcas Totales**

$$v = k[\text{NF}_2]^n[\text{H}_2\text{S}]^m$$

$$n = \underline{1} ; m = \underline{1} ; k = \underline{8,0 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}}$$



El mecanismo de reacción propuesto para la reacción estudiada es el siguiente:



(g) Resuelve el mecanismo y verifica si es compatible con lo hallado en el ítem (d). Si no pudiste resolver el ítem anterior, asume que la reacción es de orden 1 en  $\text{NF}_2$  y orden 0 en  $\text{H}_2\text{S}$ .

Hay muchas formas de resolver este mecanismo, pero la más inteligente y rápida es plantear la ley de velocidad para alguno de los reactivos:

$$v = - \frac{1}{2} \Delta([\text{NF}_2]) / \Delta t = \frac{1}{2} k_1 [\text{NF}_2] [\text{H}_2\text{S}]$$

Esto ya demuestra que el mecanismo es compatible con los resultados experimentales.

Si los chicos se complican y resuelven el mecanismo viendo la evolución del producto, deberán hacer EE para el HS.

Llegarán a lo mismo en más pasos.

Cualquier opción estará bien.

5 Marcas plantear la ley de velocidad a partir de reactivos o productos.

5 Marcas resolver y llegar al resultado final y comparar con lo experimental

**10 Marcas Totales**

Expresión de la Ley de Velocidad según el mecanismo propuesto:  $v = - \frac{1}{2} \Delta([\text{NF}_2]) / \Delta t = \frac{1}{2} k_1 [\text{NF}_2] [\text{H}_2\text{S}]$



- (h) Se realizó otro experimento a  $T = 10^{\circ}\text{C}$ , y se encontró que  $k = 1,5 \times 10^{-3}$ . Calcula la Energía de Activación del proceso. Si no pudiste calcular el ítem (d), asume que  $k = 1 \times 10^{-2}$ .

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{RT}\right) \Rightarrow$$
$$\frac{k_{25^{\circ}\text{C}}}{k_{10^{\circ}\text{C}}} = \exp\left(-\frac{E_{act}}{R(298\text{K})} + \frac{E_{act}}{R(283\text{K})}\right) = \exp\left(-E_{act}\left(\frac{1}{R(298\text{K})} - \frac{1}{R(283\text{K})}\right)\right)$$
$$E_{act} = \frac{\ln\left(\frac{0,08}{0,0015}\right)}{\left(\frac{1}{R(283\text{K})} - \frac{1}{R(298\text{K})}\right)} = 186\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

10 Marcas Totales

$$E_{act} = \underline{\quad 186 \quad} \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



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

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$C_i = K_H p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>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></p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>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></p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes de reacción:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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