

---

## Instrucciones

- Este Examen contiene **27** páginas de respuestas más las correspondientes a los enunciados y una copia de la Tabla Periódica.
- Escribe tu nombre y código de estudiante (indicado en tu puesto de trabajo) en cada una de las hojas de respuestas.
- Tienes **5** horas para completar todas las tareas y para registrar tus resultados en los casilleros de respuestas. Debes interrumpir tu trabajo inmediatamente después de recibida la señal de detención. Una demora de 3 minutos en interrumpirlo producirá una penalización de 10 (diez) puntos en tu calificación total.
- Debes escribir todos tus resultados en los casilleros apropiados de cada página. Nada de lo que escribas en otro lugar será considerado para el puntaje. No escribas nada en el reverso de las Hojas de Respuestas, las hojas en blanco que te han provisto te servirán para tus cálculos auxiliares. Si el espacio asignado no fuera suficiente, puedes solicitar Hojas de Respuestas adicionales o de reemplazo al supervisor.
- Usa solamente la lapicera (bolígrafo) provista y tu propia calculadora.
- Ten en cuenta que la notación decimal está señalada con una coma, por ejemplo: 6,000 mol L<sup>-1</sup>.
- Para ir al baño, pide permiso al supervisor.
- Si deseas más agua, o beber alguna infusión caliente (té, café), pídelo al supervisor.
- Al terminar el examen y cuando se te indique, colocarás las hojas de respuestas en un sobre, según las instrucciones que te dará el supervisor. Sellará el sobre en su presencia y te entregarán una constancia de la evaluación recibida. (NO se recibirán tus hojas borrador conteniendo cálculos preliminares). No salgas del recinto hasta ser autorizado para ello.
- Al finalizar tu examen los alumnos guías te llevarán hasta un lugar de reunión donde serás agasajado por los alumnos de la E.E.T. N° 3.

---

### Constantes fundamentales y equivalencias

$$0^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

$$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$$

$$K_w (298,15 \text{ K}) = 1,00 \times 10^{-14}$$

**Expresión de la ley de Henry para gases ideales:**

$$p_B = x_B k_{H,B} \quad \text{donde B es el soluto}$$

## PROBLEMA TEÓRICO Nº 1

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)
37 Marcas	11	8	8	10

El azufre es una sustancia que se encuentra en la naturaleza en estado elemental, en grandes depósitos subterráneos. Arde en presencia de  $O_2$  produciendo un gas muy irritante incoloro, **A**. Al burbujear este gas en agua se forma el ácido **B**.

La adición de peróxido de hidrógeno a la solución de **B** origina **C**, que al tratarse con una solución que contiene iones bario forma un precipitado blanco, **D**.

**D** se calcina mezclado con carbón en un crisol de porcelana. Cuando el residuo de la calcinación, **R**, se trata con ácido clorhídrico, se produce el desprendimiento de un gas muy tóxico de olor desagradable, **E**.

Cuando **E** se burbujea sobre una solución que contiene iones cadmio se obtiene un precipitado de color amarillo **F**.

La reacción del gas **E** con el gas **A** permite recuperar al azufre.

- (a) Escribe ecuaciones balanceadas para todas las reacciones químicas de los procesos descritos, indicando el estado de agregación de cada especie (sustancia o ion) participante.
- (b) ¿Cuáles de las reacciones químicas del inciso anterior son de tipo redox? Indica en cada caso la especie que se oxida y la que se reduce, tal como las has escrito en las ecuaciones balanceadas del inciso anterior.
- (c) A temperatura y presión constantes se hacen reaccionar dos volúmenes del gas **A** con un volumen del gas **E**, obteniéndose 0,96 gramos de azufre y 0,36 gramos de agua.
- (c<sub>1</sub>) ¿Qué cantidades de **A** y **E**, expresadas en moles, han reaccionado?
- (c<sub>2</sub>) ¿Qué cantidades de **A** y **E**, expresadas en moles, se han mezclado?
- (d) Dibuja la estructura de Lewis de 2 (dos) de los compuestos tratados (**A** a **E**) que presenten el mismo tipo de hibridación en el átomo de azufre ( $sp$ ,  $sp^2$  o  $sp^3$ ) y diferente geometría.
- (e) La masa de agua obtenida en el procedimiento anterior –libre de gases disueltos- se introducen en un recipiente evacuado de 5 L, termostatzado a 298 K. Suponiendo comportamiento ideal, indica
- (e<sub>1</sub>) El número de fases presentes en el sistema
- (e<sub>2</sub>) El número de moles en cada una de las fases.

Presión de vapor del agua 298 K = 23.75 torr

---

(e) La masa de agua obtenida en el procedimiento anterior –libre de gases disueltos- se introducen en un recipiente evacuado de 5 L, termostatzado a 298 K. Suponiendo comportamiento ideal, indica

- (e<sub>1</sub>) El número de fases presentes en el sistema
- (e<sub>2</sub>) El número de moles en cada una de las fases.

Presión de vapor del agua 298 K = 23.75 torr

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 1**

(a) Escribe las ecuaciones balanceadas completas de todas las reacciones químicas descritas.

1. El azufre arde en presencia de  $O_2$  produciendo un gas muy irritante incoloro, **A**.

*Ecuación de la reacción involucrada*

2. Al burbujear este gas en agua se forma el ácido **B**.

*Ecuación de la reacción involucrada*

3. La adición de peróxido de hidrógeno a la solución de **B** origina **C**,

*Ecuación de la reacción involucrada*

4. Al tratar **C** con una solución que contiene iones bario forma un precipitado blanco, **D**.

*Ecuación de la reacción involucrada*

5. **D** se calcina mezclado con carbón en un crisol de porcelana.

*Ecuación de la reacción involucrada*

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 1 (continuación)**

6. Cuando el residuo de la calcinación, **R**, se trata con ácido clorhídrico, se produce el desprendimiento de un gas muy tóxico de olor desagradable, **E**.

*Ecuación de la reacción involucrada*

7. Si **E** se burbujea sobre una solución que contiene iones cadmio se obtiene un precipitado de color amarillo **F**.

*Ecuación de la reacción involucrada*

8. La reacción del gas **E** con el gas **A** permite recuperar al azufre.

*Ecuación de la reacción involucrada*

(b) ¿Cuáles de las reacciones químicas del inciso (a) son de tipo redox? Indica en cada caso la especie que se oxida y la que se reduce, tal como las has escrito en las ecuaciones balanceadas del inciso anterior.

Reac- ción	¿Es redox? (Sí / No)	Especie que Se oxida	Especie que se reduce
1			
2			
3			
4			

Reac- ción	¿Es redox? (Sí / No)	Especie que se oxida	Especie que se reduce
5			
6			
7			
8			

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 1 (continuación)**

(c<sub>1</sub>) ¿Qué cantidades de **A** ( $n_A$ ) y **E** ( $n_E$ ), expresadas en moles, han reaccionado?

Cálculos de  $n_A$  y  $n_E$

$n_A$

$n_E$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 1 (continuación)**

(c<sub>2</sub>) ¿Qué cantidades de **A** y **E**, expresadas en moles, se han mezclado?

Cálculos de  $n_A$  y  $n_E$

$n_A$

$n_E$



Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 1 (continuación)**

(d) Dibuja la estructura de Lewis de 2 (dos) de los compuestos tratados (**A a E**) que presenten el mismo tipo de hibridación en el átomo de azufre ( $sp$ ,  $sp^2$  o  $sp^3$ ) y diferente geometría.

Estructura de Lewis

Geometría molecular

Estructura de Lewis

Geometría molecular

## PROBLEMA TEÓRICO Nº 2

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
<b>30 Marcas</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>10</b>

Hacia fines de 1920, la empresa Dupont lanzó al mercado una familia de hidrocarburos sustituidos total o parcialmente por átomos de flúor y cloro. Genéricamente denominados como “clorofluorocarbonos”, estos compuestos fueron conocidos también, a partir de su nombre comercial, como “freones”. Inicialmente fueron considerados entre los productos más extraordinarios que haya inventado el hombre: sus propiedades físicas les confieren excelentes propiedades refrigerantes dado que son fácilmente licuables a temperaturas ordinarias. Asimismo, son no inflamables, no tóxicos y químicamente inertes.

- (a) Indica con una **X** en el casillero correspondiente de tu hoja de respuestas cuál es la mejor condición de temperatura y presión críticas que debería reunir un fluido refrigerante.

NOTA: Ten en cuenta que un ciclo de refrigeración consiste en las siguientes etapas (realizadas en un recipiente cerrado): a) licuación de un gas por compresión; b) refrigeración del gas licuado por transferencia de calor hacia el ambiente; c) vaporización del líquido a baja presión.

El  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  fue ampliamente utilizado como fluido refrigerante y como propelente en las latas de aerosoles, antes de conocer su capacidad de destruir la capa de ozono.

- (b) ¿Qué cantidad de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a  $20^\circ\text{C}$ ?

Casi la totalidad de los contaminantes gaseosos son oxidados rápidamente en la troposfera por los radicales  $\text{OH}^\cdot$ . Este es el caso de la mayoría de los hidrocarburos,  $\text{RH}$ , para los cuales la constante de velocidad de la reacción (cuya ley de velocidad no depende de las concentraciones de los productos):



tiene un alto valor promedio aún a las bajas temperaturas de la troposfera.

- (c) Para una concentración constante de radicales  $\text{OH}^\cdot$  la constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es  $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media (período de semirreacción) de  $\text{RH}$ .

**PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)**

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
<b>30 Marcas</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>1</b>	<b>10</b>

Los siguientes ítems te permitirán analizar la eficiencia de la reacción de oxidación por  $\text{OH}^\cdot$  en el caso de un compuesto clorofluorocarbonado.

Para el  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  la reacción con  $\text{OH}^\cdot$  en estado gaseoso puede representarse como:



(d) Estima la entalpía molar estándar a 250 K de la reacción (2),  $\Delta_r H^\circ$ .

(e) Calcula la energía de activación a 250 K de la reacción directa ( $E_{a2}$ ), sabiendo que para la reacción inversa  $k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T \text{ (K)}] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

(f) Indica si la reacción (2) es efectiva para remover los freones, sabiendo que para que un contaminante sea eliminado en la troposfera por los radicales  $\text{OH}^\cdot$ , la energía de activación de la reacción de oxidación debe ser menor a  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

La solubilización de los contaminantes en la lluvia o en el agua líquida presente en la atmósfera constituye otro mecanismo de remoción de aquellos.

(g) Considera una atmósfera a 298 K con un alto contenido de humedad (niebla). Supón que esta "niebla" es un sistema de dos fases (líquido /gas) con una relación de volúmenes  $V_L/V_G = 10^{-5}$  y que todos los gases se comportan idealmente. Estima la relación entre las cantidades de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  disueltas en la fase líquida y en la fase gaseosa respectivamente ( $n_L/n_G$ ). En base a tu resultado, indica si el mecanismo de solubilización resulta eficiente en el caso de los clorofluorocarbonos.

Datos:

$$\Delta H^\circ (\text{C}-\text{Cl}, 250 \text{ K}) = 338 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ (\text{O}-\text{Cl}, 250 \text{ K}) = 203 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ (\text{H}_2\text{O}, 273,15 \text{ K}) = 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{CCl}_2\text{F}_2, 243 \text{ K}) = 34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_p (\text{H}_2\text{O}, \ell) = 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$k_H (\text{CCl}_2\text{F}_2) = 2,5 \times 10^6 \text{ kPa}$$

$$V_m (\text{H}_2\text{O}, \ell) = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

### HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2

(a) Indica con una **X** en el casillero correspondiente cuál es la mejor combinación de temperatura y presión críticas que debería reunir un fluido refrigerante:

	<i>Alta</i>	<i>Baja</i>	
<i>Temperatura crítica</i>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<b>2 marcas</b>
<i>Presión crítica</i>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

(b) ¿Qué cantidad de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  debe evaporarse para congelar 180 g de agua que está inicialmente a  $20^\circ\text{C}$ ?

#### Cálculos

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 10 \text{ mol} \quad \text{1 marca}$$

$$q(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) C_p \Delta T + n(\text{H}_2\text{O}) \Delta_{\text{fus}} H \quad (\text{H}_2\text{O}, 273,15 \text{ K})$$

$$q(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mol} \times \frac{4,184 \text{ J}}{\text{mol } ^\circ\text{C}} \times (0 - 20)^\circ\text{C} + 10 \text{ mol} \left( -\frac{6000 \text{ J}}{\text{mol}} \right) = -60836,8 \text{ J}$$

**2 marcas**

$$-q(\text{H}_2\text{O}) = q(\text{CCl}_2\text{F}_2) = n(\text{CCl}_2\text{F}_2) \Delta_{\text{vap}} H \quad (\text{CCl}_2\text{F}_2, 243 \text{ K})$$

$$n(\text{CCl}_2\text{F}_2) = \frac{60838 \text{ J}}{34700 \text{ J mol}^{-1}} = 1,75 \text{ mol} \quad \text{2 marcas}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)**

Deben evaporarse  mol de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ . ( 5 marcas)

(c) Para una concentración constante de radicales  $\text{OH}\cdot$  la constante de velocidad de la reacción (1) a 250 K es  $4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Calcula en estas condiciones el tiempo de vida media (período de semirreacción) de RH.

Cálculos

$$v_1 = k_1 [\text{RH}] \quad \text{2 marcas}$$

$$\text{è Tiempo de vida media} = \tau_1 = \frac{\ln 2}{k_1} \quad \text{1 marca}$$

$$\tau_1 = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{\ln 2}{4,0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = \mathbf{1,7 \times 10^4 \text{ s}} \text{ (aprox. 5 horas)} \quad \text{1 marca}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

### HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)

Tiempo de vida media :  s ( 4 marcas)

(d) Estima la entalpía molar estándar a 250 K de la reacción (2),  $\Delta_r H^\circ$ .

Cálculos:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ (250 \text{ K}) &= \Delta H^\circ (\text{C-Cl}, 250 \text{ K}) - \Delta H^\circ (\text{O-Cl}, 250 \text{ K}) = \\ \Delta_r H^\circ (250 \text{ K}) &= 338 \text{ kJ mol}^{-1} - 203 \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{135 \text{ kJ mol}^{-1}}\end{aligned}$$

$\Delta_r H^\circ (250 \text{ K}) =$    $\text{kJ mol}^{-1}$  (2 marcas)

(e) Calcula la energía de activación a 250 K de la reacción directa ( $E_{a2}$ ), sabiendo que para la reacción inversa,  $k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T (\text{K})] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Cálculos:

$$\Delta_r H_2^\circ = E_2 - E_{-2} \qquad k = A \exp(-E_a / RT) \qquad \mathbf{2 \text{ marcas}}$$

$$k_{-2} = 1,0 \times 10^8 \exp[-1504/T (\text{K})] \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \Rightarrow E_{a-2} / R = 1504 \text{ K} \qquad \mathbf{2 \text{ marcas}}$$

$$\Rightarrow E_{a-2} = (1504 \times 8,314) \text{ J mol}^{-1} = \mathbf{12,5 \text{ kJ mol}^{-1}} \qquad \mathbf{1 \text{ marca}}$$

$$\Rightarrow E_{a2} = E_{a-2} + \Delta_r H_2^\circ = (12,5 + 135) \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{147,5 \text{ kJ mol}^{-1}} \qquad \mathbf{1 \text{ marca}}$$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)**

La energía de activación de la reacción (2) es:  $E_{a2} =$    $\text{kJ mol}^{-1}$

**( 6 marcas)**

(f) Indica si la reacción (2) es efectiva para remover los freones, sabiendo que para que un contaminante sea eliminado en la troposfera por los radicales  $\text{OH}^\cdot$ , la energía de activación de la reacción de oxidación debe ser menor a  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Sí

No

**(1 marca)**

(g) Considera una atmósfera a 298 K con un alto contenido de humedad (niebla). Supón que esta “niebla” es un sistema de dos fases (líquido /gas) con una relación de volúmenes  $V_L/V_G = 10^{-5}$  y que todos los gases se comportan idealmente.

Estima la relación entre las cantidades de  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  disueltas en la fase líquida y en la fase gaseosa respectivamente ( $n_L/n_G$ ).

**Cálculos:**

Por la ley de Henry,

$$p = k_H x_L \quad (1), \text{ siendo } p \text{ la presión del gas, } p = \frac{n_G RT}{V_G} \quad (2)$$

y  $x_L$  la fracción molar del gas en el líquido.

**2 marcas**

Dado que la constante de Henry es muy alta,

$$x_L = \frac{n_L}{n_L + n_{\text{H}_2\text{O}}} \cong \frac{n_L}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_L}{V_L / V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \quad (3)$$

**2 marcas**

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 2 (Continuación)**

Cálculos (cont.):

y reemplazando en (1), las ecuaciones (2) y (3), se obtiene:

$$p = \frac{n_G RT}{V_G} = \frac{k_H n_L}{V_L / V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \quad \text{è} \quad \frac{n_L}{n_G} = \frac{RT}{k_H V_m(\text{H}_2\text{O}, l)} \frac{V_L}{V_G} =$$

$$= \frac{8,314 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2,5 \times 10^9 \text{ N m}^{-2} \times 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \times 10^{-5} = 5,5 \times 10^{-7}$$

**5 marcas**

$n_L / n_G =$

**5,5 × 10<sup>-7</sup>**

**(9 marcas)**

En base a tu resultado, indica si el mecanismo de solubilización resulta eficiente en el caso de los clorofluorocarbonos.

Sí

No

**(1 marca)**

**Total : 10 marcas**



### PROBLEMA TEÓRICO Nº 3

**Puntaje: 10 puntos**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
<b>26 Marcas</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>4</b>

En condiciones de presión y temperatura ambiente el yodo elemental es un sólido negro con brillo metálico ligeramente soluble en agua. Sin embargo, su solubilidad aumenta en presencia de iones yoduro, por formación del anión  $I_3^-$ .

Utiliza para resolver las siguientes cuestiones los datos de la Tabla que está al final de este texto.

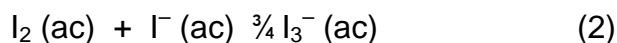
(a) La disolución del yodo en agua pura puede representarse con la siguiente ecuación:



(a<sub>1</sub>) Calcula la constante de equilibrio de la reacción (1) a 298,15 K.

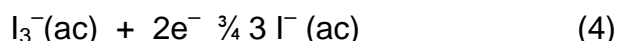
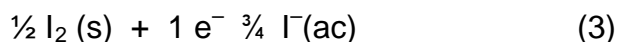
(a<sub>2</sub>) Calcula la solubilidad del  $I_2$  en agua a 298,15 K expresada en mol L<sup>-1</sup>.

(b) Cuando se mezclan 6,243 gramos de  $I_2$  y 0,0526 moles de KI (s) con agua se produce la reacción :



Una vez alcanzado el equilibrio a 298,15 K la concentración del anión triyoduro es 0,0235 mol L<sup>-1</sup>. Calcula la masa de yodo libre disuelto  $I_2(ac)$  y la masa de yodo que queda sin disolver  $I_2(s)$ , si el volumen final de la fase líquida es igual a 1 L.

(c) Deduce, escribiendo las ecuaciones correspondientes, una expresión teórica para la constante de equilibrio,  $K$ , de la reacción (2) que dependa explícitamente, además de la temperatura y otras constantes fundamentales, del  $\Delta_f G^\circ(I_2(ac), T)$  y de los potenciales estándar  $E^\circ_3(T)$  y  $E^\circ_4(T)$  de las hemirreacciones (semirreacciones) (3) y (4) que se muestran a continuación:



(d) Al sistema en equilibrio descrito en (b) se le adiciona gota a gota una cierta cantidad de  $Pb(NO_3)_2$  0,120 mol L<sup>-1</sup>, hasta la aparición de un precipitado amarillo de yoduro de plomo. Calcula cuántas gotas de la solución acuosa de  $Pb(NO_3)_2$  deberán agregarse como mínimo para iniciar la precipitación.

(Desprecia el volumen agregado con respecto al volumen inicial de solución y considera gotas uniformes de volumen 0,05 mL).

**PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (Continuación)**

**Puntaje: 10 puntos**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
26 Marcas	5	8	6	3	4

(e) Si se continúa añadiendo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se observa la aparición de un producto sólido oscuro.

(e<sub>1</sub>) Indica la dirección del desplazamiento de los equilibrios de las reacciones (1) y (2) que se produce con la adición de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

(e<sub>2</sub>) Identifica el sólido.

Tabla de datos:

$K$ (reacción 2; 298,15 K)	733,5
$\Delta_f G^\circ$ ( $\text{I}_2(\text{ac})$ , 298,15 K)	16,4 kJ mol <sup>-1</sup>
$K_s$ ( $\text{PbI}_2$ , 298,15 K)	1,4 x 10 <sup>-8</sup>

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3**

(a) La disolución del yodo en agua pura puede representarse con la siguiente ecuación:



(a<sub>1</sub>) Calcula la constante de equilibrio de la reacción (1) a 298,15 K.

Cálculos:

(a<sub>2</sub>) Calcula la solubilidad del I<sub>2</sub> en agua a 298,15 K expresada en mol L<sup>-1</sup>.

Cálculos

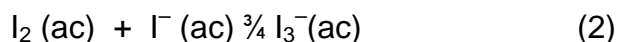
Solubilidad del I<sub>2</sub> en agua a 298,15 K :  mol L<sup>-1</sup>

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (continuación)**

(b) Cuando se mezclan 6,243 gramos de  $I_2$  y 0,0526 moles de KI (s) con agua se produce la reacción :



Una vez alcanzado el equilibrio a 298,15 K la concentración del anión triyoduro es  $0,0235 \text{ mol L}^{-1}$ . Calcula la masa de yodo libre disuelto  $I_2(ac)$  y la masa de yodo que queda sin disolver  $I_2(s)$ , si el volumen final de la fase líquida es igual a 1 L.

Cálculos

Masa de yodo libre disuelto  $I_2 (ac)$  :  g

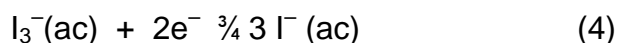
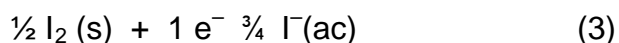
Masa de yodo sin disolver  $I_2 (s)$  :  g

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (continuación)**

(c) Deduce, escribiendo las ecuaciones correspondientes, una expresión teórica para la constante de equilibrio,  $K$ , de la reacción (2) que dependa explícitamente, además de la temperatura y otras constantes fundamentales, del  $\Delta_f G^\circ(I_2(ac), T)$  y de los potenciales estándar  $E_3^\circ(T)$  y  $E_4^\circ(T)$  de las hemirreacciones (semirreacciones) (3) y (4) que se muestran a continuación:



Deducción:

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (continuación)**

Deducción (cont.):

Expresión para  $K$

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (continuación)**

(d) Al sistema en equilibrio descrito en (b) se le adiciona gota a gota una cierta cantidad de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ , hasta la aparición de un precipitado amarillo de yoduro de plomo. Calcula cuántas gotas de la solución acuosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  deberán agregarse como mínimo para iniciar la precipitación.

(Desprecia el volumen agregado con respecto al volumen inicial de solución y considera gotas uniformes de volumen  $0,05 \text{ mL}$ ).

Cálculos

Agregado de solución acuosa de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ :  gotas

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 3 (continuación)**

(e) Si se continúa añadiendo  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se observa la aparición de un producto sólido oscuro.

(e<sub>1</sub>) Indica la dirección del desplazamiento de los equilibrios de las reacciones (1) y (2) que se produce con la adición de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Reacción	Dirección de desplazamiento del equilibrio	
	Izquierda	Derecha
(1)		
(2)		

(e<sub>2</sub>) Identifica el sólido.

Fórmula del sólido:



---

**PROBLEMA TEÓRICO Nº 4**

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
<b>34 Marcas</b>	<b>7</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>5</b>

El compuesto **A** ( $C_{10}H_{14}O$ ) reacciona inmediatamente con el reactivo de Lucas para dar un aceite insoluble.

La oxidación de **A** con ácido crómico produce **B**, el cual tratado con 2,4-dinitrofenilhidracina da un precipitado rojo-naranja. En cambio, cuando **A** se oxida con permanganato de potasio alcalino caliente y posterior acidificación se obtienen varios productos, de los cuales se pudo detectar **C**, un ácido que tiene una masa molar de  $122 \text{ g mol}^{-1}$ .

Cuando se calienta **A** con  $H_2SO_4$  concentrado produce **D**, que decolora el agua de bromo. La ozonólisis de **D** lleva a la formación de **E** y **F**. Estos últimos dan reacción positiva con 2,4-dinitrofenilhidracina y con el reactivo de Tollens, pero sólo **F** da positivo el ensayo de Fehling.

Si el compuesto **E** se calienta con una solución concentrada de álcali se obtienen dos productos, que después de acidificar se identifican como **C** y **G**.

(a) Escribe las estructuras de los compuestos **A** hasta **G**.

(b) Escribe el nombre de los compuestos **A** hasta **G**.

(c) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **A**? Dibuja una proyección para cada uno de los posibles estereoisómeros e indica la configuración absoluta.

(d) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **D**? Dibuja las estructuras de todos los posibles estereoisómeros y nómbralos.

(e) ¿En qué condiciones se debe realizar la ozonólisis del compuesto **D** para obtener los compuestos **E** y **F**?

(f) Numera los átomos de carbono del compuesto **D** que dedujiste, en forma arbitraria, e indica cuáles de ellos están en el mismo plano.

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 4**

(a) Escribe las estructuras de los compuestos **A** hasta **G**.

**A**

**B**

**C**

**D**

**E**

**F**

.

**G**

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 4 (continuación)**

(b) Escribe el nombre de los compuestos **A** hasta **G**.

<b>A</b>	
<b>B</b>	
<b>C</b>	
<b>D</b>	
<b>E</b>	
<b>F</b>	
<b>G</b>	

(c) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **A**? Dibuja una proyección para cada uno de los posibles estereoisómeros e indica la configuración absoluta.

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO N° 4 (continuación)**

(d) ¿Cuántos estereoisómeros tiene el compuesto **D**? Dibuja las estructuras de todos los posibles estereoisómeros y nómbralos.

(e) ¿En qué condiciones se debe realizar la ozonólisis del compuesto **D** para obtener los compuestos **E** y **F**?

Escribe una X en la casilla correcta.

i) Condiciones reductivas

ii) Condiciones oxidativas

Escribe los reactivos necesarios para realizar la ozonólisis:

(f) Numera los átomos de carbono del compuesto **D** que dedujiste en forma arbitraria e indica cuáles de ellos están en el mismo plano.

**PROBLEMA TEÓRICO Nº 5**

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
<b>42 Marcas</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>5</b>

La trehalosa (**A**) es un disacárido que se encuentra en los hongos venenosos *Amanita Muscaria*.

La fórmula molecular de **A** es  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . El tratamiento de **A** con HCl 2 mol L<sup>-1</sup> a 40°C da D-glucosa como único producto.

(a) Dibuja la proyección de Fischer de la D-glucosa.

(b) En general, los monosacáridos disueltos en agua forman fácilmente hemiacetales piranósicos. Entonces, en una solución acuosa de D-glucosa está presente (en la hoja de respuestas, marca con una **X** el casillero correcto):

- i- el anómero β.
- ii- una mezcla de anómeros α y β.
- iii- sólo la forma abierta.
- iv- el anómero α

(c) Dibuja la estructura de la α-D-glucopiranososa.

(d) Los monosacáridos reaccionan con una solución obtenida por burbujeo de HCl (g) sobre CH<sub>3</sub>OH (ℓ) para dar metil glicósidos. Dibuja la/s estructura/s de los metilglicósidos de la D-glucopiranososa.

(e) Dibuja la conformación preferencial del metil β-D-glucopiranosido.

(f) El compuesto **A** no reduce al reactivo de Tollens (reactivo: Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>/NaOH a 25°C). Sin embargo, el compuesto **A** reacciona con α-glucosidasa (hidrólisis enzimática específica para la D-glucopiranososa) para dar nuevamente como único producto D-glucosa. Cuando **A** es tratado con β-glucosidasa, se recupera al compuesto **A** intacto.

Estos resultados experimentales indican que la unión glicosídica de la trehalosa es (en la hoja de respuestas, marca con una X el casillero correcto):

- i- β(1,4')
- ii- α(1,6')
- iii- α(1,1')
- iv- α(1,4')
- v- β(1,1')

(g) Dibuja la estructura del disacárido **A** e indica con un círculo la unión glicosídica.

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 5**

(a) Dibuja la proyección de Fischer de la D-glucosa.



(b) En general, los monosacáridos disueltos en agua forman fácilmente hemiacetales piranósicos. Entonces, en una solución acuosa de D-glucosa está presente:

(Marca con una X el casillero correcto)

i- el anómero  $\beta$ .

ii- una mezcla de anómeros  $\alpha$  y  $\beta$ .

iii- sólo la forma abierta.

iv- el anómero  $\alpha$

(c) Dibuja la estructura de la  $\alpha$ -D-glucopiranososa

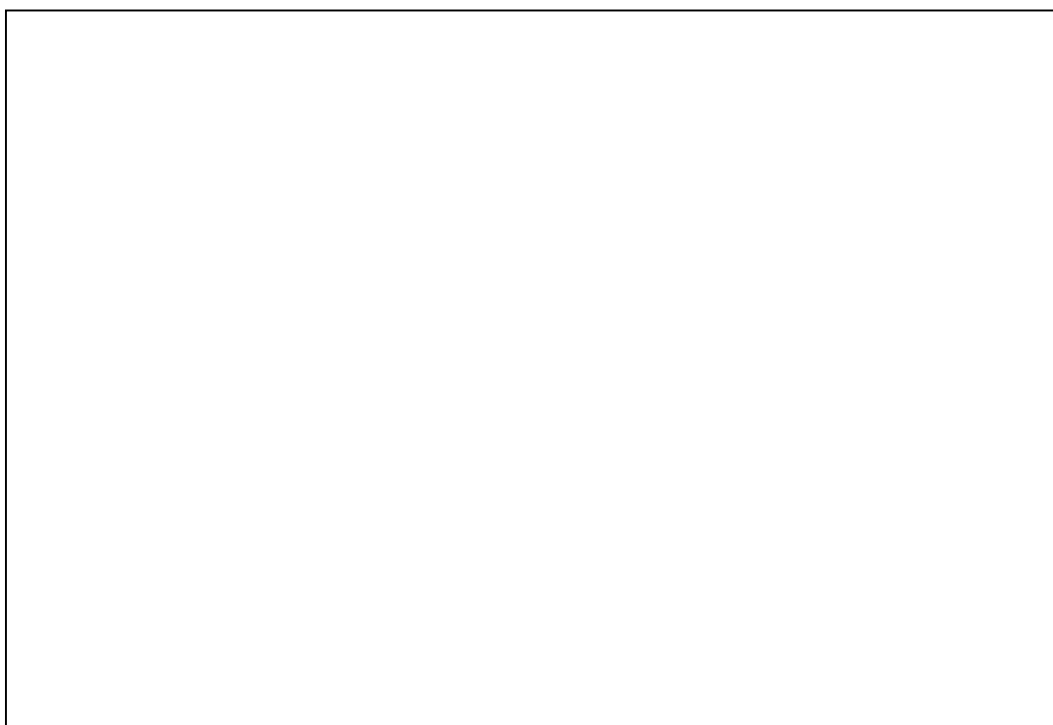


Código del estudiante:

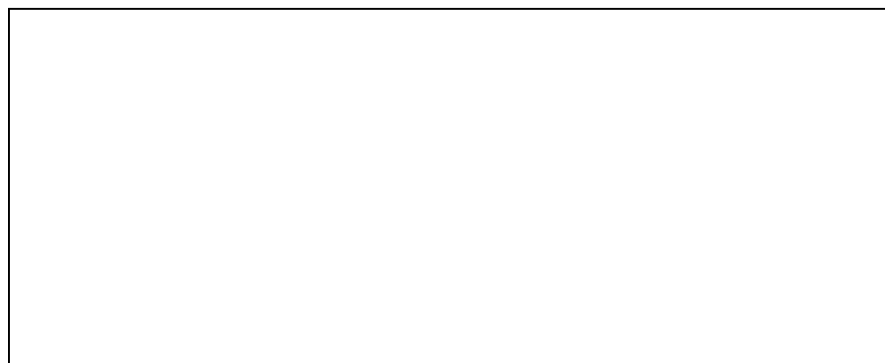
Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 5 (continuación)**

(d) Dibuja la/s estructura/s de los metilglicósidos de la D-glucopiranososa.



(e) Dibuja la conformación preferencial del metil  $\beta$ -D-glucopiranosido.



Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 5 (continuación)**

(f) La unión glicosídica de la trehalosa es (marca con una **X** el casillero correcto):

i-  $\beta$  (1,4')     ii-  $\alpha$  (1,6')     iii-  $\alpha$  (1,1')

iv-  $\alpha$  (1,4)     v-  $\beta$  (1,1')

(g) Dibuja la estructura del disacárido **A** e indica con un círculo la unión glicosídica.



## PROBLEMA TEÓRICO Nº 6

**Puntaje: 10 PUNTOS**

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
34 marcas	2	4	2	4	16	6

Para la purificación de una enzima, un profesor de bioquímica solicita a su ayudante la preparación de una solución reguladora de pH utilizando los materiales y datos que el profesor le ha dejado en el laboratorio:

- 1 frasco con 500 g de  $\text{NaHCO}_3$  (s)
- 1 frasco con 500 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (s)
- 1 L de solución acuosa de  $\text{NaOH}$   $1,000 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 1 L de solución acuosa de  $\text{HCl}$   $6,000 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 15 L de agua destilada.
- 1 hoja de papel con los siguientes datos para el ácido carbónico a  $298,15 \text{ K}$ :  $\text{p}K_{a1} = 6,37$ ;  $\text{p}K_{a2} = 10,32$ .

(a) ¿Cuáles son los pares conjugados ácido–base útiles para el propósito encomendado que podrían formarse en solución a partir de las sustancias disponibles?

(b) Para cada par conjugado, escribe las ecuaciones químicas que representan el equilibrio que relaciona a ambas especies, e indica el valor de la constante de equilibrio,  $K$ , en cada caso.

(c) El protocolo para la purificación de la enzima requiere una solución reguladora de  $\text{pH}=10$ . ¿Cuál par del punto (b) debería elegir el ayudante para prepararla?

(d) Para la solución reguladora de  $\text{pH} = 10$ , calcula la concentración de la base conjugada en equilibrio, si la concentración de la especie ácida correspondiente es  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .

(e) Deben prepararse 500 mL de la solución reguladora de  $\text{pH} = 10$ . Para lograr dicho propósito, el ayudante cuenta con las siguientes posibilidades, a partir de los materiales que le han sido entregados:

- (e<sub>1</sub>) utilizar uno o dos sólidos y agua destilada.
- (e<sub>2</sub>) utilizar un sólido, la solución de  $\text{HCl}$  y agua destilada.
- (e<sub>3</sub>) utilizar un sólido, la solución de  $\text{NaOH}$  y agua destilada.

Para cada una de las combinaciones anteriores, calcula la masa de los reactivos sólidos y el volumen de las soluciones ácida ó básica según corresponda, que debería utilizar el ayudante para preparar la solución requerida.

(f) Calcula el pH de la solución que resulta de agregar 5 mL de  $\text{HCl}$   $6,000 \text{ mol L}^{-1}$  a los 500 mL de la solución reguladora de  $\text{pH} = 10$  recién preparada.

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

### HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 6

(a) ¿Cuáles son los pares conjugados ácido–base útiles para el propósito encomendado que podrían formarse en solución a partir de las sustancias disponibles?

(b) Para cada par conjugado, escribe las ecuaciones químicas que representan el equilibrio que relaciona a ambas especies, e indica el valor de la constante de equilibrio,  $K$ , en cada caso.

<i>Ecuación química</i>	<i>Constante de equilibrio</i>

(c) El protocolo para la purificación de la enzima requiere una solución reguladora de pH=10. ¿Cuál par del punto (b) debería elegir el ayudante para prepararla?

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 6 (Continuación)**

(d) Para una solución reguladora de  $\text{pH} = 10$ , calcula la concentración de la base conjugada en equilibrio, si la concentración de la especie ácida correspondiente es  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ .

Cálculos:

La concentración de la base conjugada es:

$\text{mol L}^{-1}$

(e)

(e<sub>1</sub>) utilizando uno o dos sólidos y agua destilada.

Cálculos:

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 6 (Continuación)**

Cálculos ( $e_1$ ) cont.

( $e_2$ ) utilizando un sólido, la solución de HCl y agua destilada.

Cálculos:

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO N° 6 (continuación)**

(e<sub>3</sub>) utilizando un sólido, la solución de NaOH y agua destilada

Código del estudiante:

Nombre y Apellido: \_\_\_\_\_

**HOJA DE RESPUESTAS DEL PROBLEMA TEÓRICO Nº 6 (continuación)**

(f) Calcula el pH de la solución que resulta de agregar 5 mL de HCl 6,000 mol L<sup>-1</sup> a los 500 mL de la solución reguladora de pH = 10 recién preparada.

pH =