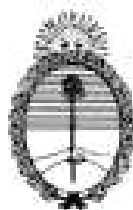


Auspicio y financiación



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

**19<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**  
**1 DE OCTUBRE DE 2009**  
**CERTAMEN ZONAL NIVEL 2-bis**

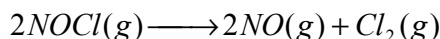
---

(Utiliza la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios.)

---

**EJERCICIO 1.**

En un recipiente cerrado de 1,00 L de capacidad se llevó a cabo un estudio de la cinética de descomposición del cloruro de nitrosilo,  $\text{NOCl}$ , cuya reacción puede describirse según:



Se observó que si se parte de una concentración inicial de  $\text{NOCl}$   $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $250^\circ\text{C}$ , luego de 1790 seg la concentración disminuye a la mitad ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) y se necesitan otros 1790 seg adicionales para que esta última alcance nuevamente la mitad de su valor ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- (a) Suponiendo que la velocidad puede expresarse como  $v = k[\text{NOCl}]^n$ , determinar los valores de  $n$  y  $k$ .
- (b) Si se parte de una concentración inicial de  $\text{NOCl}$   $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $285^\circ\text{C}$ , la velocidad inicial de reacción es tres veces la velocidad observada a  $250^\circ\text{C}$ . Calcule la Energía de activación de la reacción.
- (c) Marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente, la respuesta que consideras correcta:

i- El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) es compatible con que la reacción sea elemental puesto que el mismo concuerda con la molecularidad del proceso.

ii- El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) no es compatible con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 1 y esto no concuerda con la molecularidad del proceso.

iii- El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) no es compatible con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 1 y esto concuerda con la molecularidad del proceso.

- (d) El  $\Delta U$  de la reacción es de  $40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esquematice el gráfico de Energía Potencial vs Coordenada de Reacción e indique  $E_{act}$  y  $\Delta U$  en el mismo.

### Ecuaciones y Datos:

Para una reacción tipo " $aA \rightarrow \text{productos}$ ",

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak} \text{ para orden } 0, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} \text{ para orden } 1 \text{ y } t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} \text{ para orden } 2.$$

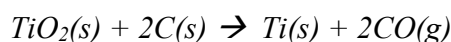
$$k(T) = A.e^{\frac{-E_{act}}{RT}}$$

$$R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}=0,082\text{atmL/mol}\cdot\text{K}$$


---

### EJERCICIO 2.

El titanio se encuentra en la naturaleza como el mineral rutilo,  $\text{TiO}_2$ . Una forma de extraer el metal consiste en reducir el óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



- (a) Calcula  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$  para esta reacción por mol de  $\text{Ti}(s)$ .  
 (b) La variación de entropía para la reacción es  $+322 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ . ¿Podrías haber predicho el signo?

i- Si, porque se generan gases a partir de sólidos.


ii- Si, porque los reactivos poseen una mayor entropía que el producto.

iii- No, porque se desconoce la presión parcial del CO.

- (c) Calcula el  $\Delta G^\circ$  de reacción a  $298 \text{ K}$  y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura).  
 (d) Teniendo en cuenta que el  $\text{TiO}_2$  funde a  $2500^\circ\text{C}$ , marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i-  $\Delta_r S < 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .


ii-  $\Delta_r S > 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .

iii-  $\Delta_r S = 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .

- (e) Respecto al uso de  $\Delta G$  como criterio de espontaneidad de un proceso químico, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i-  $\Delta G < 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a Temperatura y Presión constantes.

--

ii-  $\Delta G > 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a Temperatura y Presión constantes.

iii-  $\Delta G < 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a temperatura y Volumen constantes.

iv-  $\Delta G < 0$  siempre garantiza la espontaneidad de un proceso.

**Datos y Ecuaciones:**

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta n)RT ; G = H - TS$$

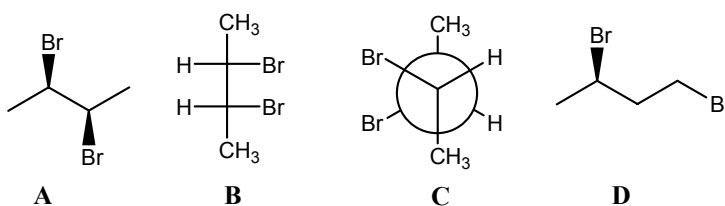
---

$$\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = -944 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} , \Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ; R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0,082 \text{ atmL/K}\cdot\text{mol}$$

---

**EJERCICIO 3.**

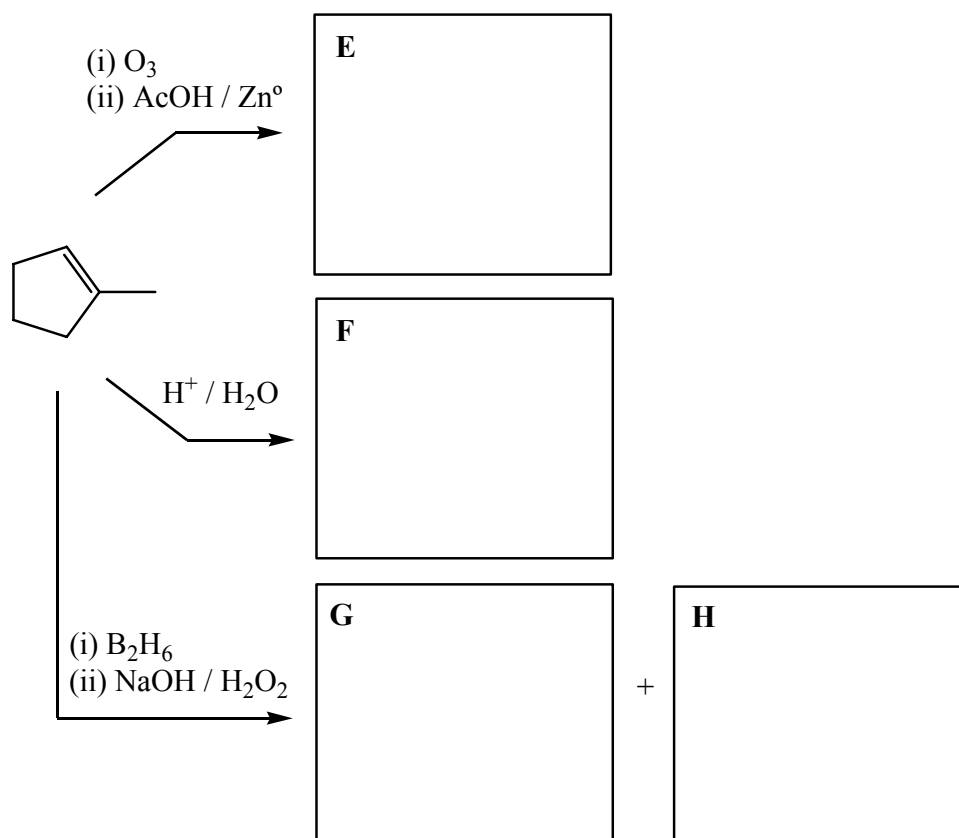
Problema 3. (a) Dadas las siguientes estructuras:



(i) Indica cuál es la relación de isomería que existe entre las moléculas **A** a **D**.

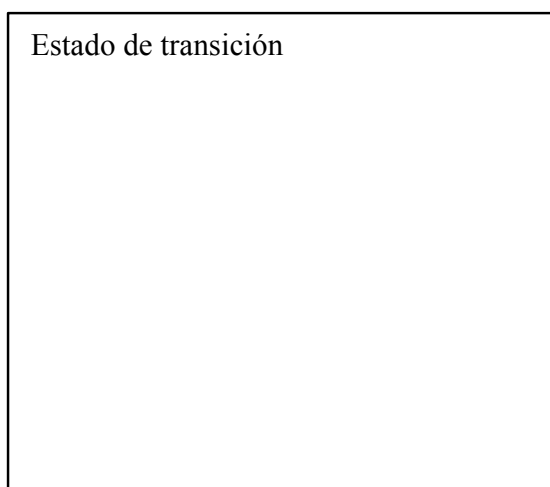
(ii) Determina, cuando así lo consideres, las configuraciones absolutas de los centros estereogénicos presentes en las moléculas **A** a **D**.

(b) Tú cuentas con el siguiente esquema de reacciones:

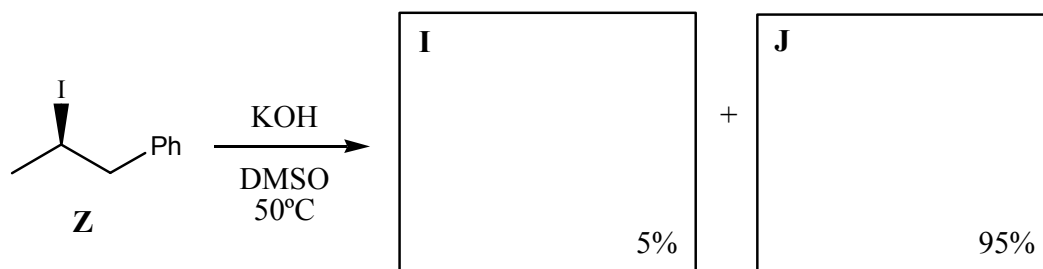


(i) Completa el siguiente esquema de reacciones. Dibuja las estructuras de los productos en los correspondientes casilleros, indicando la estereoquímica de los centros estereogénicos cuando tú lo consideres necesario.

(ii) Dibuja la estructura del estado de transición que da origen al producto **G** en el correspondiente casillero.

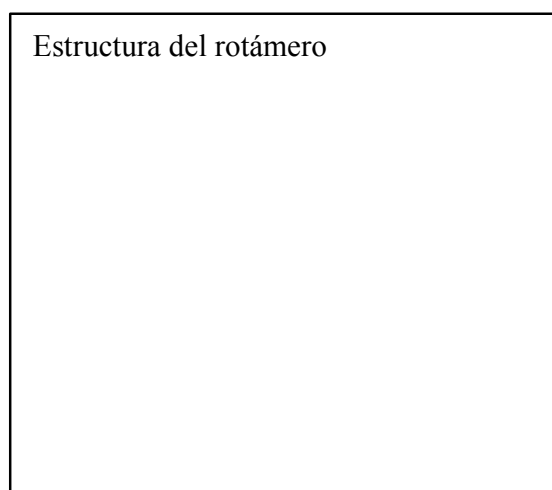


(c) Dada la siguiente reacción química:



(i) Dibuja las estructuras de los productos **I** y **J** en los correspondientes casilleros.

(ii) Dibuja la estructura del rotámero que es responsable de dar el producto **I**.



(iii) ¿Qué producto se obtiene si se hace reaccionar al compuesto **Z** con etil litio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$ ) en THF a  $-78^\circ\text{C}$ ? Dibuja la estructura de éste e indica, si lo consideras necesario, la configuración absoluta del centro estereogénico.

