

Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



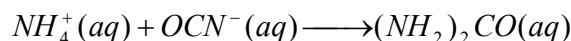
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

20^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2010
CERTAMEN ZONAL NIVEL 2-BIS

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

EJERCICIO 1.

Se sintetizó Urea ($(NH_2)_2CO$) a partir de los iones amonio y tiocianato, según la siguiente reacción:



Se analizó la cinética de formación de la misma por el método de velocidades iniciales. A continuación se presentan algunos valores obtenidos:

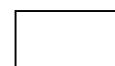
Experimento	T / K	$[NH_4^+] / M$	$[OCN^-] / M$	$v_0 / M \cdot \text{seg}^{-1}$
1	298	0,1	0,2	$5,0 \times 10^{-6}$
2	298	0,05	0,2	$2,5 \times 10^{-6}$
3	298	0,05	0,4	$5,0 \times 10^{-6}$
4	340	0,1	0,2	$5,0 \times 10^{-4}$

- (a) Suponiendo que la velocidad puede expresarse como $v = k[OCN^-]^n[NH_4^+]^m$, determina los valores de n , m y k a 25°C.
- (b) Marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente, la respuesta que consideras correcta:

i- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) implican que el mecanismo de la reacción es elemental puesto que los mismos concuerdan con la molecularidad del proceso.

ii- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) no son compatibles con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 2 global y esto no concuerda con la molecularidad del proceso.

iii- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) no son inconsistentes con que el mecanismo de la reacción sea elemental puesto que los mismos concuerdan con la molecularidad del proceso.



(c) Calcula la Energía de Activación de la reacción.

(d) El ΔU de la reacción es de $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esquematiza el gráfico de Energía Potencial vs Coordenada de Reacción e indica en el mismo los valores de E_{act} y ΔU .

Ecuaciones y Datos: $k(T) = A.e^{\frac{-E_{act}}{RT}}$; $R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}=0,082 \text{ atmL/mol}\cdot\text{K}$

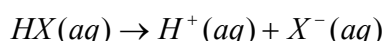
EJERCICIO 2.

A los efectos de indagar comparativamente los factores que determinan la acidez de HF y HCl en solución acuosa, se presentan los siguientes valores de entalpías estándar (ΔH°) de diferentes procesos (correspondientes a 298 K):

Proceso	Ecuación	$\Delta H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		X=F ⁻	X=Cl ⁻
1	$HX(aq) \rightarrow HX(g)$	48	18
2	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	-328	-348
3	$H^+(g) + e^- \rightarrow H(g)$	-1312	-1312
4	$H(g) + X(g) \rightarrow HX(g)$	-567	-431
5	$X^-(g) \rightarrow X^-(aq)$	-524	-378
6	$H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$	-1091	-1091

Teniendo en cuenta los datos presentados en la tabla anterior, responde lo siguiente:

(a) Determina el valor de ΔH°_{acidez} para HF y HCl. Esto es, calcula el ΔH° asociado a la siguiente reacción:



Justifica los cálculos realizados.

(b) Sabiendo que ΔS (a 298 K) para las mencionadas reacciones de los HX (aq) presentan valores de $-114,09$ y $-63,75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ para HF y HCl respectivamente, calcula los respectivos ΔG°_{acidez} y el pK_a del HF.

(c) Justifica brevemente los siguientes hechos experimentales en base a argumentos moleculares sencillos:

- i. Los puntos de ebullición del HF y del HCl son $19,5^\circ\text{C}$ y $-84,9^\circ\text{C}$ respectivamente.
- ii. El Proceso 1 de la tabla anterior es endotérmico tanto para HCl como para HF.

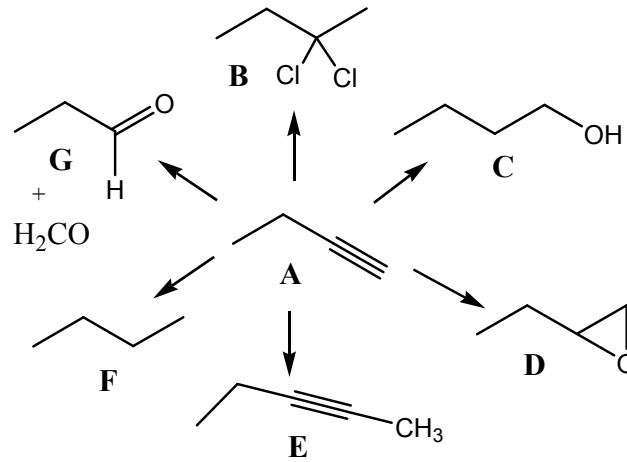
Datos y Ecuaciones:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS; \Delta G_a = -RT \ln K_a; pK_a = -\log K_a$$

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

EJERCICIO 3.

En el laboratorio de la OAQ se llevaron a cabo las siguientes reacciones:



En algunos casos puede requerirse más de una etapa de reacción para obtener los productos indicados en el esquema.

Escribe los reactivos necesarios para llevar a cabo cada una de las transformaciones químicas y, cuando lo consideres necesario, dibuja el intermediario de reacción en los siguientes recuadros.

Transformación de **A** a **B**.

Transformación de **A** a **C**.

Transformación de **A** a **D**.

Transformación de **A** a **E**.

Transformación de **A** a **F**.

Transformación de **A** a **G**.