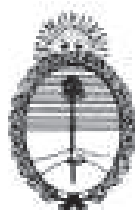


Auspicia y financiancia



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

21ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

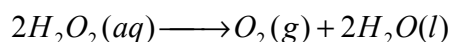
3 DE OCTUBRE DE 2011

CERTAMEN ZONAL NIVEL 2-BIS

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

EJERCICIO 1.

El peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) descompone espontáneamente de acuerdo a la siguiente reacción:



Juan, un participante de Nivel 3, analizó la cinética de descomposición de la misma por el método de velocidades iniciales en la instancia experimental del certamen Nacional de la OAQ. A continuación se presentan algunos valores obtenidos (medidos a 298 K):

| Experimento | $[H_2O_2]_0 / M$ | $-(1/2) \frac{\Delta[H_2O_2(aq)]}{\Delta t} / M.seg^{-1}$ |
|-------------|------------------|---|
| 1 | 0,0850 | $0,7 \times 10^{-4}$ |
| 2 | 0,250 | $2,1 \times 10^{-4}$ |
| 3 | 0,350 | $2,9 \times 10^{-4}$ |

(a) Establezca la ley de velocidad y determine el valor de la constante de velocidad a 298 K.

(b) Marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente, la respuesta que consideras correcta:

i- El orden de reacción obtenido en el ítem (a) implica que el mecanismo de la reacción es elemental puesto que el mismo concuerda con la molecularidad del proceso.

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

iii- El orden de reacción obtenido en el ítem (a) no es inconsistente con que el mecanismo de la reacción sea elemental puesto que el mismo concuerda con la molecularidad del proceso.

Una vez terminados los experimentos 1-3, Vicente (el evaluador) le informó a Juan que las soluciones respectivas contenían NaI 0,1 M. Para estudiar la posible influencia de esa sustancia en la velocidad de la descomposición, Juan realizó los siguientes experimentos adicionales (4-5), con los resultados que se indican a continuación:

| Experimento | [H ₂ O ₂] ₀ / M | [NaI(aq)] ₀ / M | $-(1/2) \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{\Delta t} / \text{M}\cdot\text{seg}^{-1}$ |
|-------------|---|----------------------------|--|
| 4 | 0,350 | 0,200 | $6,0 \times 10^{-4}$ |
| 5 | 0,350 | 0,400 | $1,2 \times 10^{-3}$ |

- (c) Escriba la nueva ley de velocidad a la luz de los experimentos 1 a 5, y calcule el valor de la constante de velocidad específica correspondiente.
- (d) Dado que el NaI no interviene en la ecuación neta de la reacción de descomposición del H₂O₂, ¿qué rol asigna Ud. a dicha sustancia? Justifique brevemente.
- (e) Considerando el experimento 2, indique cuánto tiempo transcurre (en minutos) hasta que se haya consumido el 90% del peróxido de hidrógeno.

Datos y Ecuaciones:

orden cero

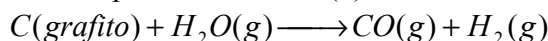
orden uno

orden 2

$$[A(t)] = [A]_0 - akt \quad [A(t)] = [A]_0 e^{-akt} \quad \frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

EJERCICIO 2.

- (a) Calcule ΔH y ΔS molar a 298K para la Reacción (1):



a partir de los datos siguientes (todos a 298K y por mol de O₂ consumido)

- (2) $C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H^0 = -393,5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = 2,9 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (3) $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \quad \Delta H^0 = -566,0 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = -173,0 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (4) $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g) \quad \Delta H^0 = -483,6 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = -89,0 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

- (b) En base a lo calculado en (a) indique el ámbito de temperatura en el cual la Reacción (1) es espontánea. Realice las suposiciones que crea necesarias.
- (c) Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta, respecto a las suposiciones realizadas para resolver el ítem (b) de este ejercicio:

i- Para determinar el ámbito de temperaturas en que la reacción es espontánea es necesario suponer que tanto ΔH como ΔS varían poco con la temperatura.

ii- Para determinar el ámbito de temperaturas en que la reacción es espontánea es necesario suponer que ΔH varía poco con la temperatura.

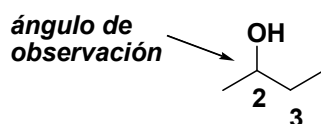
iii- Para determinar el ámbito de temperaturas en que la reacción es espontánea es necesario suponer que ΔS varía poco con la temperatura.

Datos y Ecuaciones:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS; R = 8,314 \text{ J/K.mol} = 0,082 \text{ atmL/K.mol}$$

EJERCICIO 3.

(a) Tú cuentas con el siguiente compuesto, denominado según la IUPAC, 2-butanol o *sec*-butanol:



Dado que se trata de un hidrocarburo oxigenado, el compuesto presenta libre rotación a través del enlace C-2 y C-3.

i- Dibuje en proyección de Newman los tres rotámeros **A**, **B** y **C** que corresponden a tres mínimos relativos de menor energía en el correspondiente recuadro.

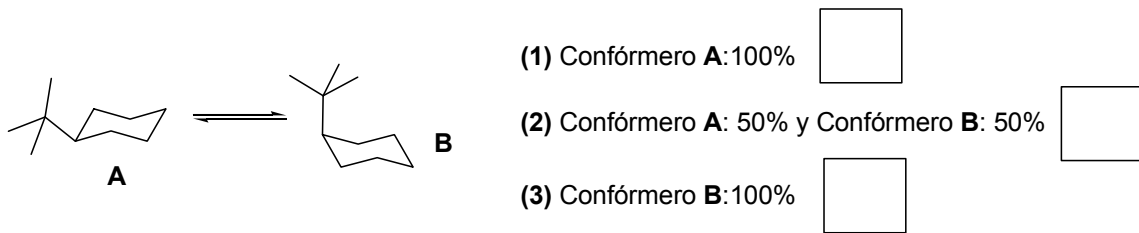
| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Rotámero A | Rotámero B | Rotámero C |
|-------------------|-------------------|-------------------|

ii- ¿Cuál de los tres rotámeros presentará la menor energía relativa? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

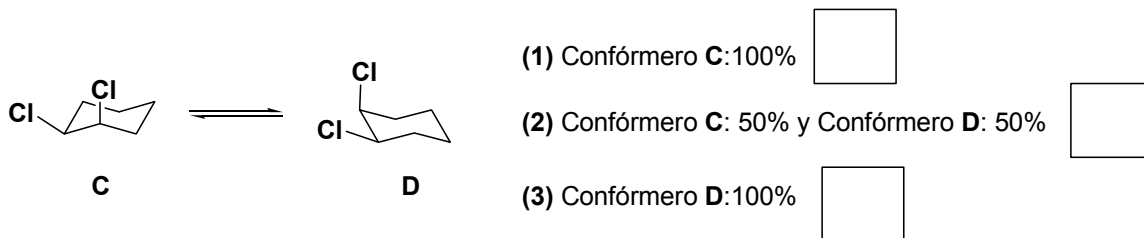
(1) Rotámero A (2) Rotámero B (3) Rotámero C

(b) Los ciclohexanos no son planos y se caracterizan por encontrarse en la conformación *silla* en solución y a temperatura ambiente. De la misma manera, los ciclohexanos mono y disustituidos también se encuentran en su conformación *silla* en las mismas condiciones experimentales. Tú cuentas con los siguientes equilibrios conformacionales.

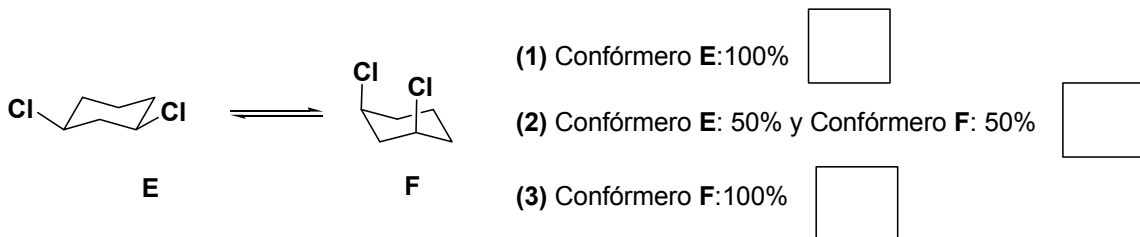
i- En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el conformero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.



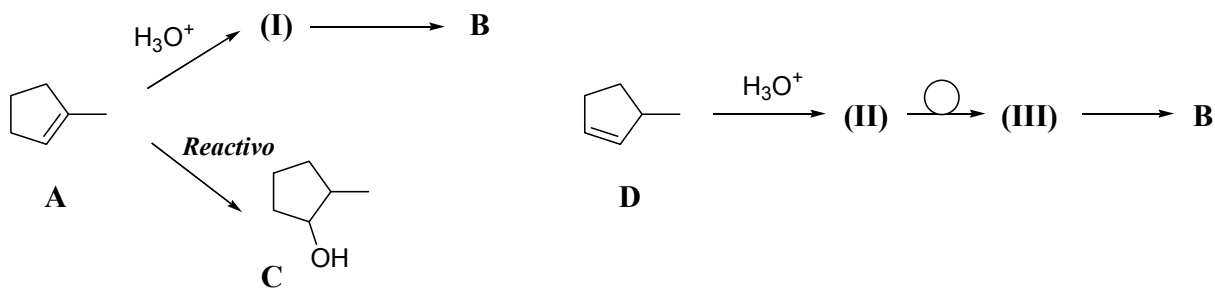
ii- En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el confórmero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.



iii- En solución y a temperatura ambiente, ¿cuál será el confórmero mayoritario? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.



(c) Se llevaron a cabo las reacciones que se muestran en el esquema:



i- Dibuja las estructuras del intermediario (I) y del producto B en los correspondientes recuadros.

Intermediario (I)

Producto B

- ii- ¿Cuál es el reactivo necesario para realizar la transformación de A a C? Escríbelo en el correspondiente recuadro.

Reactivo

- iii- El tratamiento del compuesto **D** con agua acidulada (H_3O^+) da como único producto el compuesto **B**. Durante dicho proceso se generan dos intermediarios consecutivos: **(II)** y **(III)**. ¿Cuáles son sus estructuras? Dibújalas en los correspondientes recuadros.

Intermediario (II)

Intermediario (III)