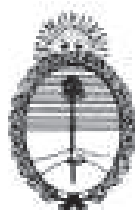


Auspicia y financiancia



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

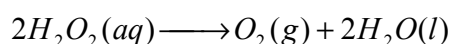
21ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

3 DE OCTUBRE DE 2011
CERTAMEN ZONAL NIVEL 2

(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	$[H_2O_2]_0 / M$	$-(1/2) \frac{\Delta[H_2O_2(aq)]}{\Delta t} / M \cdot \text{seg}^{-1}$
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	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / \text{M}$	$[\text{NaI}(\text{aq})]_0 / \text{M}$	$-(1/2) \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})]}{\Delta t} / \text{M}.\text{seg}^{-1}$
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 H_2O_2 , ¿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

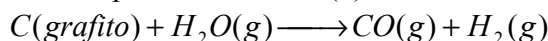
orden uno

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 siguientes datos (todos a 298K y por mol de O_2 consumido)

- (2) $C(\text{grafito}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -393,5 \text{kJ}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = 2,9 \text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- (3) $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -566,0 \text{kJ}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = -173,0 \text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
- (4) $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^0 = -483,6 \text{kJ}.\text{mol}^{-1} \quad \Delta S^0 = -89,0 \text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

- (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.

Determina si las siguientes afirmaciones son Correctas o Incorrectas, justificando clara y brevemente tu respuesta:

- (a) La ecuación de estado de gases ideales puede emplearse correctamente para analizar datos experimentales si el sistema gaseoso estudiado se encuentra diluido (baja presión total).
- (b) El concepto de resonancia en el marco de la teoría de Enlace de Valencia es importante para comprender la distribución electrónica de la molécula de benceno.
- (c) Sea una reacción de orden 1 global con $k=1,2 \times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$ y otra reacción de orden 2 global con $k=1,2 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$. Analizando los valores de las constantes respectivas, se deduce que la reacción de orden 2 es más rápida que la reacción de orden 1, a las mismas concentraciones de reactivos en cada caso.
- (d) Un valor de ΔG grande y negativo para una dada reacción asegura que la misma se produzca de forma rápida y libere mucho calor.
- (e) Si una reacción posee un paso elemental con energía de activación nula, la constante de velocidad de dicho paso queda determinada por el factor de colisiones del proceso.