



## 22<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

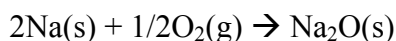
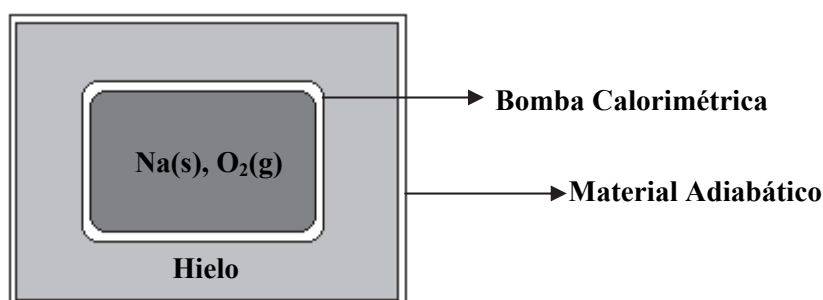
1 DE OCTUBRE DE 2012

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2 BIS

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

### EJERCICIO 1.

Con el objetivo de determinar parámetros termodinámicos asociados a la formación de óxido de sodio, se carga una bomba calorimétrica de 500 cm<sup>3</sup> de capacidad con 4,00 g de Na(s) y cantidad suficiente de oxígeno a 273K. La bomba se recubre con hielo a 273K y se rodea con un recipiente cerrado de paredes adiabáticas, como se muestra en el siguiente esquema:



Una vez que se consumió la totalidad del sodio, se observa que parte del hielo (108 g) se ha fundido.

- (a) Calcula  $\Delta\bar{U}_f(\text{Na}_2\text{O}, 273\text{K})$ .
- (b) Calcula  $\Delta\bar{H}_f(\text{Na}_2\text{O}, 273\text{K})$ .
- (c) Estima el  $C_p(\text{Na}_2\text{O})$  válido para un ámbito de temperaturas entre 273 y 298K.
- (d) ¿Qué signo tendrá  $\Delta\bar{S}_f(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K})$ ? ¿Puede afirmar algo sobre el signo de  $\Delta\bar{G}_f(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K})$ ? Justifica claramente.

### Datos y Ecuaciones

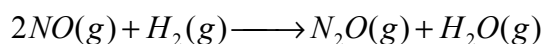
$$\Delta\bar{H}_f(\text{Na}_2\text{O}, 298\text{K}) = -413,82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta\bar{U}_{\text{fusión}}(\text{H}_2\text{O}, 273\text{K}) = 6,008\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$C_p(\text{Na}, 273-298\text{K}) = 28,41\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad C_p(\text{O}_2, 273-298\text{K}) = 29,36\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

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

## EJERCICIO 2.

El óxido nítrico, NO, reacciona con hidrógeno formando óxido nitroso, N<sub>2</sub>O, según:



Se analizó la cinética de dicho proceso empleando el método de velocidades iniciales. Los resultados se presentan a continuación:

Experimento	[NO] <sub>0</sub> / M	[H <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / M	v / M.seg <sup>-1</sup>
1	0,064	0,022	2,6×10 <sup>-2</sup>
2	0,064	0,033	3,9×10 <sup>-2</sup>
3	0,150	0,022	1,4×10 <sup>-1</sup>

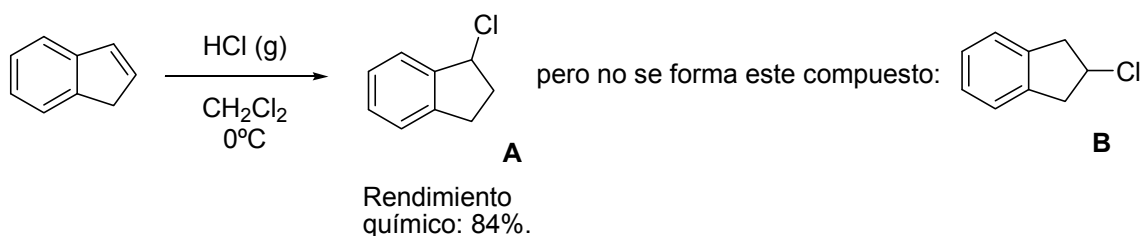
- (a) Determine el orden de reacción en cada uno de los reactivos y el orden de reacción global.
- (b) Determine el valor de la constante de velocidad del proceso.

Algunos óxidos de nitrógeno, como el NO y el NO<sub>2</sub>, son especies químicas radicalarias que poseen electrones desapareados sobre alguno de los átomos. A temperaturas bajas, estas especies pueden dar reacciones de dimerización, formando especies como N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Todas estas reacciones están en equilibrio, y dependiendo de la temperatura del sistema se favorecen las especies diméricas respecto a las monoméricas.

- (c) Describa la estructura electrónica de los radicales NO y NO<sub>2</sub> empleando estructuras de Lewis, indicando el átomo que posee el electrón desapareado.
- (d) Describa empleando reacciones químicas, las reacciones de formación de N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a bajas temperaturas.
- (e) Prediga el signo de ΔH de las reacciones de dimerización, y justifique el mismo en base a conceptos de energías de enlace.

## EJERCICIO 3.

- (a) Tú cuentas con el siguiente resultado experimental:



¿Cómo justificarías este hecho experimental? Marca con una cruz (X) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

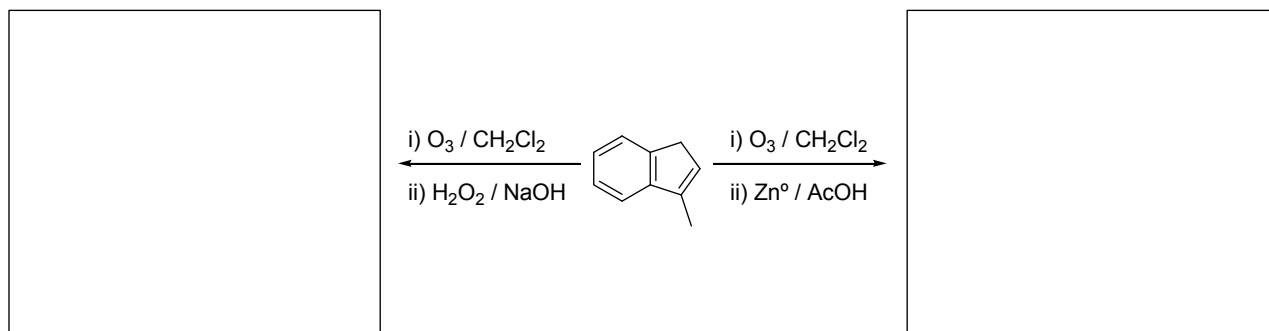
(i) El compuesto **B** no se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario.

(ii) El compuesto **A** se forma por que el intermediario carbocatiónico es secundario y bencílico.

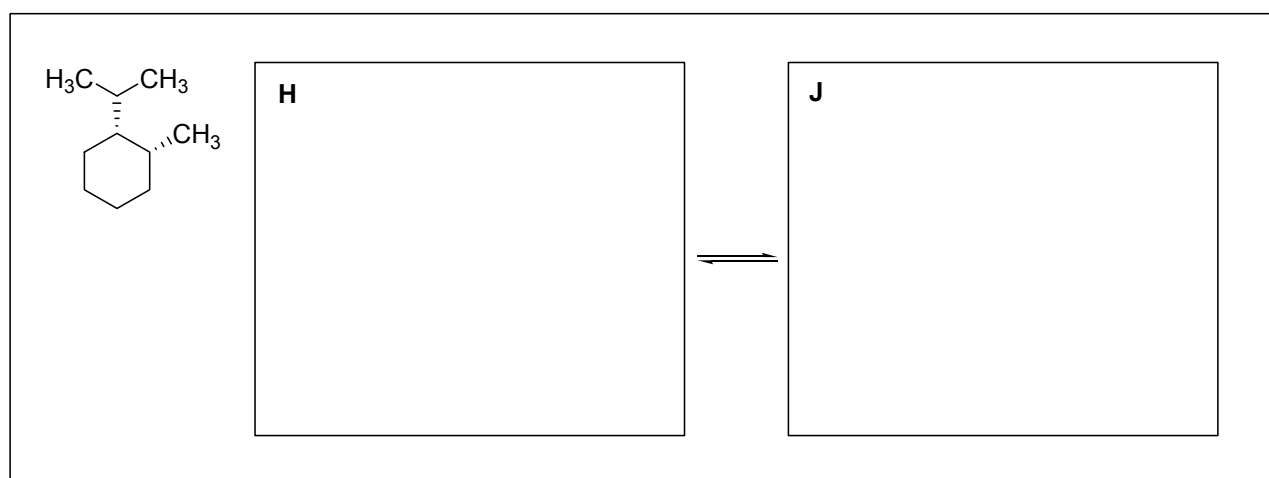
(iii) Solamente el compuesto **A** se forma por que el ion cloronio ( $\text{Cl}^+$ ) está estabilizado por resonancia.

(iv) Solamente el compuesto **A** se forma por que la reacción sigue la regioquímica anti Markovnikov.

**(b)** Dibuja las estructuras de los productos que se forman en las siguientes reacciones en los correspondientes recuadros.



**(c)** Dibuja el equilibrio conformacional para el siguiente ciclohexano 1,2-disustituido, en el correspondiente recuadro.



**(d)** ¿Cuál de los dos conformeros **H** y **J** es el más estable? Marca con una cruz (**X**) la respuesta que tú consideras correcta en el correspondiente casillero.

(i) Ninguno de los dos conformeros son estables.

(ii) El conformero **H** es el más estable.

(iii) El conformero **J** es el más estable.

(iv) Ambos conformerso **H** y **J** son estables.