

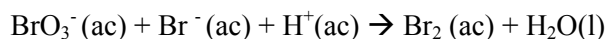


23^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
1 DE OCTUBRE DE 2013
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2 BIS

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

EJERCICIO 1.

Los iones Bromato y Bromuro comproporcionan en medio ácido, como muestra la siguiente ecuación (sin balancear):



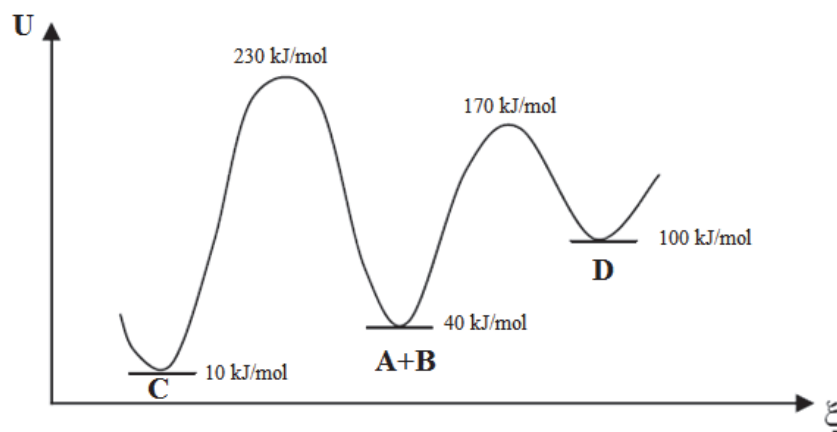
Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para diferentes concentraciones de las especies BrO_3^- , Br^- y H^+ con el fin de determinar los ordenes parciales de reacción en estas especies. Los resultados se presentan a continuación, y todos los experimentos se realizaron a 25°C.

$[\text{BrO}_3^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{Br}^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{H}^+]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,10	0,10	0,10	$1,2 \times 10^{-3}$
0,20	0,10	0,10	$2,4 \times 10^{-3}$
0,10	0,30	0,10	$3,6 \times 10^{-3}$
0,20	0,10	0,15	$3,6 \times 10^{-3}$

- (a) Balancea la reacción de comproporción de los iones bromuro y bromato en medio ácido.
- (b) Determina el orden parcial en todos los reactivos y el orden global de la reacción.
- (c) Determina la constante de velocidad del proceso. No olvides presentar sus unidades.
- (d) La reacción anterior duplica su velocidad al aumentar 15°C la temperatura. Calcula la Energía de Activación de la misma.

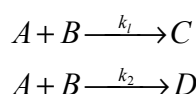
EJERCICIO 2.

Se presenta a continuación el diagrama de Energía Interna vs Coordenada de Reacción para el sistema {A,B,C,D}. Supone que todas las especies se encuentran en fase gaseosa y a 298K.



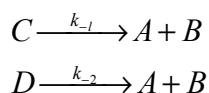
- (a) Determine ΔU y ΔH para la reacción $D \rightarrow C$ a 298K.
- (b) Si un sistema con cantidades estequiométricas de **A** y **B** se deja reaccionar en un sistema cerrado termostatzado a 25°C, responde:
- ¿Qué producto se forma mayoritariamente a corto plazo?
 - ¿Qué producto se forma mayoritariamente a tiempo infinito?
- (c) ¿Cuál será el signo de ΔS para la reacción de formación de **C** a partir de **A** y **B**?

Los procesos de formación de **C** y **D** a partir de los reactivos **A** y **B** pueden describirse a partir de las constantes cinéticas k_1 y k_2 :



- (d) Estime el cociente k_1/k_2 a 298K. Asume que los parámetros preexponenciales de la Ecuación de Arrhenius son iguales en ambos casos.

Las reacciones de descomposición de **C** y **D** en **A+B** también pueden describirse a partir de las constantes cinéticas k_{-1} y k_{-2} :

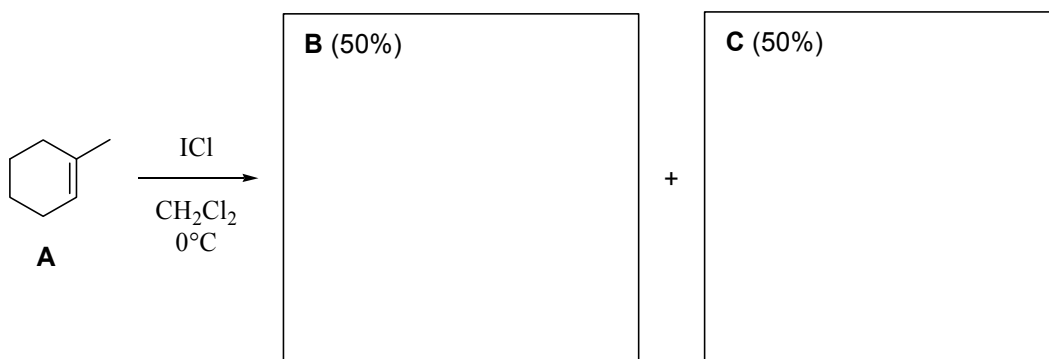


Estime los cocientes $K_1=k_1/k_{-1}$ y $K_2=k_2/k_{-2}$, a 298K (¡ K_1 y K_2 son las constantes de Equilibrio de los Procesos!). Asume que los parámetros preexponenciales en la Ecuación de Arrhenius son iguales en ambos casos.

EJERCICIO 3. (a) Los interhalógenos tales como IBr e ICl reaccionan eficientemente con sistemas insaturados con una significativa regioselectividad. Los interhalógenos se disocian heterolíticamente en solventes de polaridad intermedia como los solventes halogenados.



Se realizó la siguiente reacción sobre el 1-metil-ciclohexeno, obteniéndose dos productos **B** y **C** en relación molar 1:1.

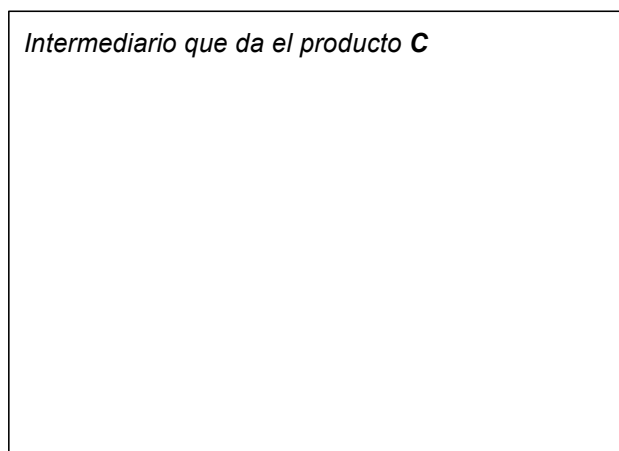
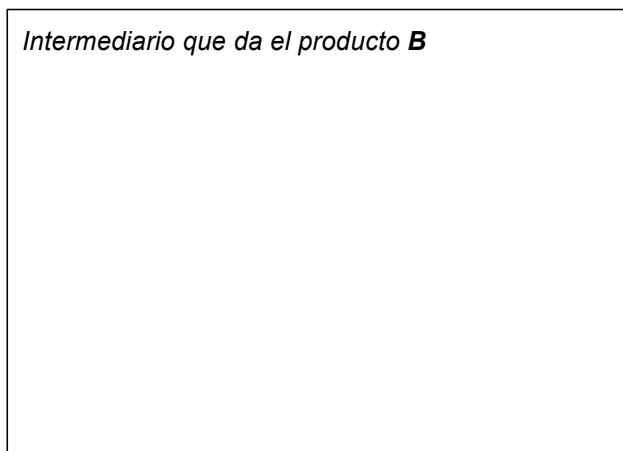


(i) Dibuja las estructuras de los productos **B** y **C** en la conformación silla más estable en los correspondientes recuadros.

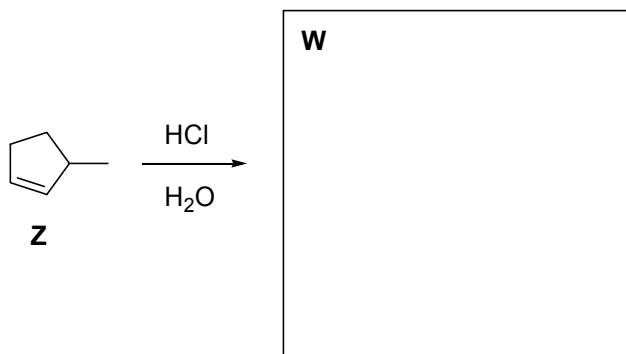
(ii) ¿De qué tipo de reacción se trata? Marca con una cruz (X) las respuestas que tú consideras correctas.

- | | | | |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| (i) Sustitución nucleofílica | <input type="checkbox"/> | (ii) Sustitución electrofílica | <input type="checkbox"/> |
| (iii) Adición electrofílica | <input type="checkbox"/> | (iv) Adición nucleofílica | <input type="checkbox"/> |

(iii) Dibuja las estructuras de los intermediarios en conformación silla responsables de dar los productos **B** y **C** en los correspondientes recuadros.



(b) i) Dibuja la estructura del producto **W** en el correspondiente recuadro.



ii) Escribe el mecanismo de la transformación química de **Z** a **W**.

