

Auspicia y financia



Ministerio de Educación  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Programa Olimpiada  
Argentina de Química

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**23<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**

**1 DE OCTUBRE DE 2013**

**CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2**

(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):



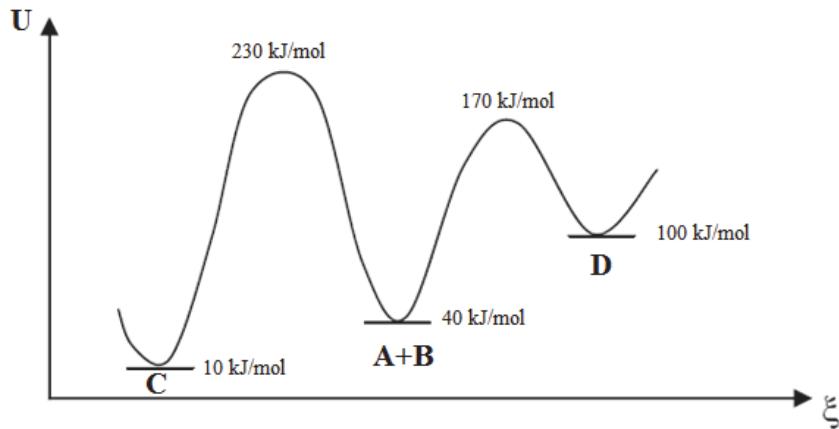
Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para diferentes concentraciones de las especies  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{H}^+$  con el fin de determinar los ordenes parciales de reacción en estas especies. Los resultados se presentan a continuación, y todos los experimentos se 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	$3,6 \times 10^{-3}$

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

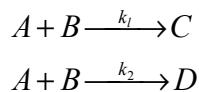
**EJERCICIO 2.**

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.



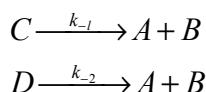
- (a) Determine  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para la reacción  $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{C}$  a 298K.
- (b) Si un sistema con cantidades estequiométricas de **A** y **B** se deja reaccionar en un sistema cerrado termostatizado a 25°C, responde:
- ¿Qué producto se forma mayoritariamente a corto plazo?
  - ¿Qué producto se forma mayoritariamente a tiempo infinito?
- (c) ¿Cuál será el signo de  $\Delta S$  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 preexponentiales 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  $k_{-2}$ :



- (e) 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 preexponentiales en la Ecuación de Arrhenius son iguales en ambos casos.

### EJERCICIO 3.

Determina si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando tu respuesta clara y brevemente.

- Para reacciones que suceden en fases condensadas,  $\Delta H \approx \Delta U$ .
- Cualquier sistema aislado evoluciona espontáneamente hacia el estado de mayor desorden posible.
- Para las reacciones de formación de óxidos metálicos  $M(s) + O_2(g) \longrightarrow MO_2(s)$ ,  $\Delta G$  disminuye con la temperatura.
- Para la reacción  $N_2(l) \rightarrow N_2(g)$ ,  $\Delta H < 0$  y  $\Delta S > 0$ .