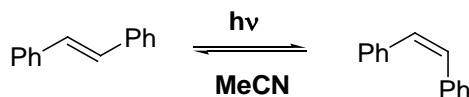


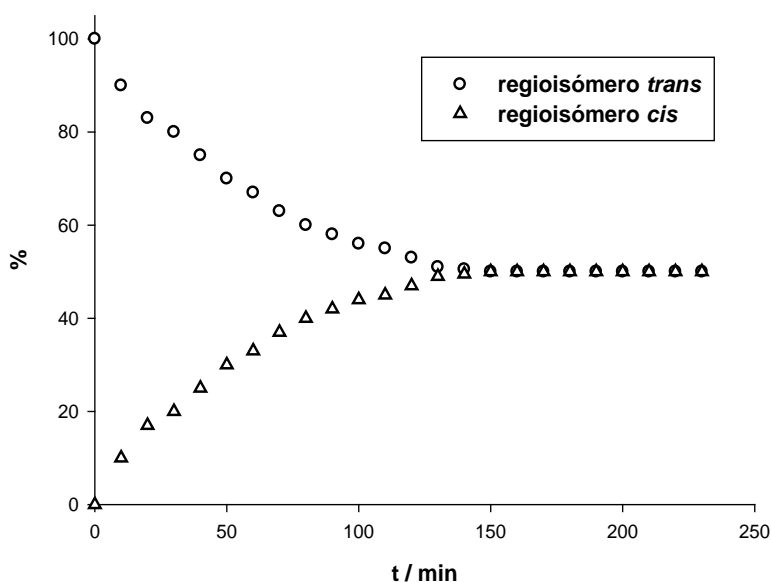


Ejercicio 1. (25 Puntos)

La foto isomerización de dobles enlaces C-C es una reacción fotoquímica que permite interconvertir el estereoisómero *trans* en el estereoisómero *cis* tal cual se muestra en la ecuación.



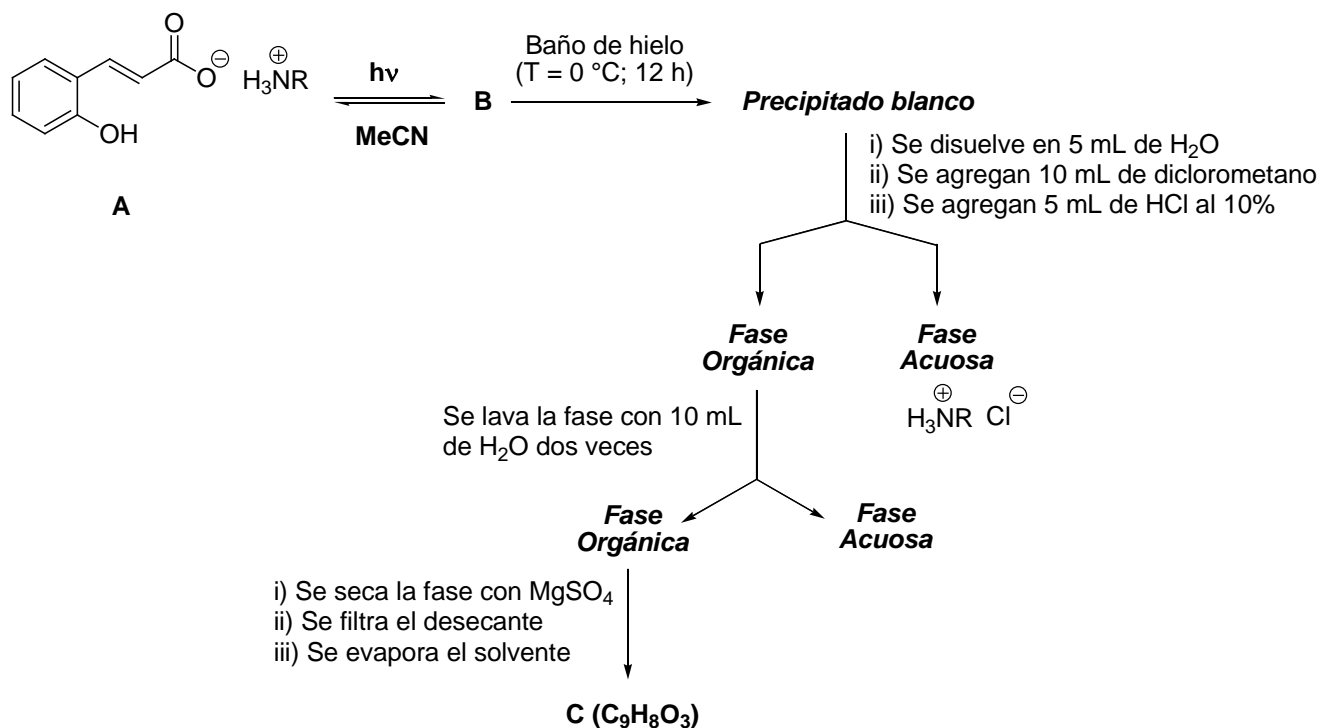
La fotorreacción alcanza un estado foto estacionario donde se obtiene una mezcla de los estereoisómeros en una proporción molar de (1:1), tal cual se puede observar en el siguiente gráfico.



Esta fotorreacción también ocurre eficientemente con el *trans*-2-hidroxicinamato de amonio (A). Esta sal es un líquido viscoso que se lo conoce como *líquido iónico*. En el laboratorio de la OAQ se llevó a cabo el siguiente experimento empleando dicho líquido iónico.

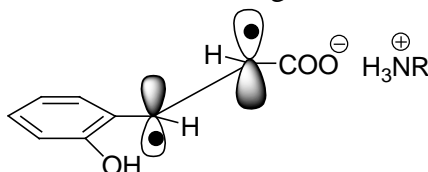


EXAMEN



(a) Dibuja la estructura del compuesto **B** en el correspondiente recuadro.

El compuesto **A** se foto isomeriza desde el estado electrónico excitado triplete y ese estado electrónico es un *biradical*, tal cual se muestra en la figura.





EXAMEN

(b) Entonces, se forma el compuesto **B** porque: (Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correcta).

(i) por que existe libre rotación de la unión C - C y el biradical se isomeriza.

(ii) porque se isomeriza el biradical debido a la presencia de la amina.

(iii) porque existe un plano nodal que bisecta al doble enlace en el estado excitado triplete y se favorece la libre rotación C - C.

(c) ¿Es el precipitado blanco el compuesto **B**? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

Sí, son el mismo compuesto

No son el mismo compuesto

(d) ¿Qué reacción ocurre cuando se agrega HCl al 10% y luego se agita la ampolla de decantación? Marca con una cruz (X) las respuestas que consideres correcta.

(i) Ocurre un intercambio de cationes.

(ii) Se protona la amina (RNH₂).

(iii) Se protona el carboxilato de amonio.

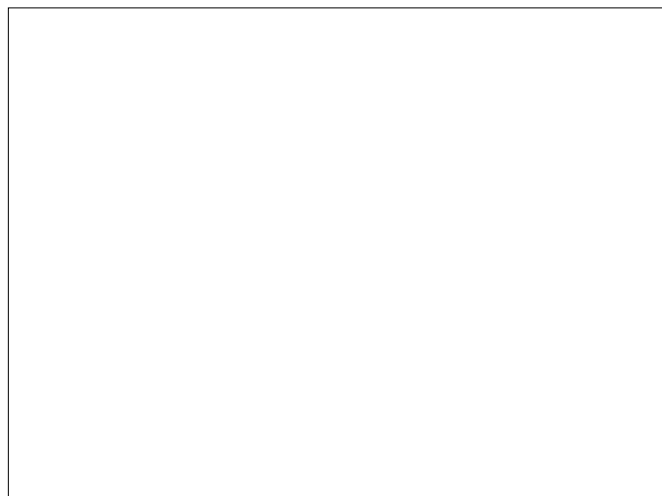
(iv) Se protona el doble enlace.

(e) Escriba la ecuación de equilibrio que ocurre en el proceso extractivo en el correspondiente recuadro.

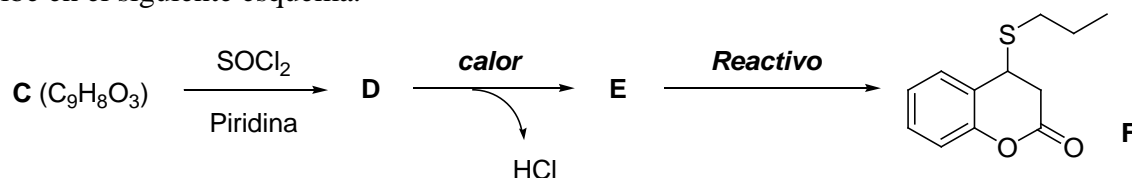
(f) Dibuja la estructura del compuesto **C** en el correspondiente recuadro.



EXAMEN



Una vez aislado el compuesto **C**, sobre éste se realizaron una secuencia de reacciones como se describe en el siguiente esquema.



(g) Dibuja la estructura del compuesto **D** en el correspondiente recuadro.

(h) Escribe detalladamente el mecanismo de la transformación de **C** a **D**.



(i) Dibuja la estructura del compuesto **E** en el correspondiente recuadro.

(j) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **D** a **E**? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta.

(i) Sustitución electrofílica

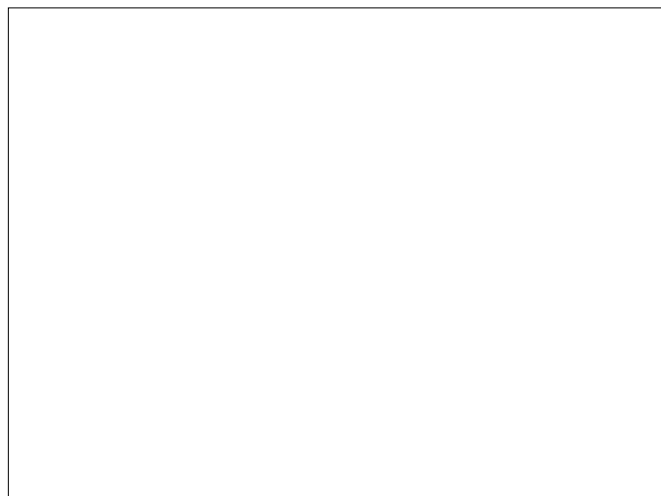
(ii) Sustitución nucleofílica bimolecular

(iii) Sustitución nucleofílica de derivados de ácidos

(k) Escribe el reactivo utilizado para la transformación de **E** a **F** en el correspondiente recuadro.



EXAMEN



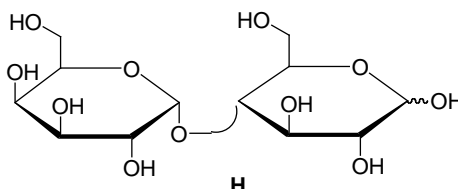
(l) ¿De qué tipo de reacción se trata la transformación de **E** a **F**? Marca con una cruz (X) la respuesta correcta.

(i) Adición nucleofílica

(ii) Adición de Michael

(iii) Adición de tia-Michael

(m) (i) El compuesto **H** presenta el fenómeno de mutarrotación cuando se lo disuelve en agua.



¿Qué entiende por el fenómeno de mutarrotación? Marca con una cruz (X) las repuestas que consideres correctas.

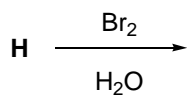
(1) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra en su forma hemiacetálica.

(2) La mutarrotación se observa cuando un azúcar se encuentra como metil glicósido.

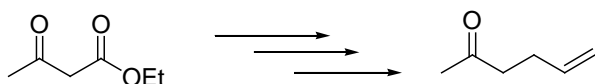
(3) La mutarrotación se observa sólo en disacáridos.

(4) La mutarrotación se observa sólo en azúcares reductores.

(ii) Dibuja el/los producto/s que se forma/n cuando se trata al compuesto **H** con una solución de Bromo en agua en el correspondiente recuadro.



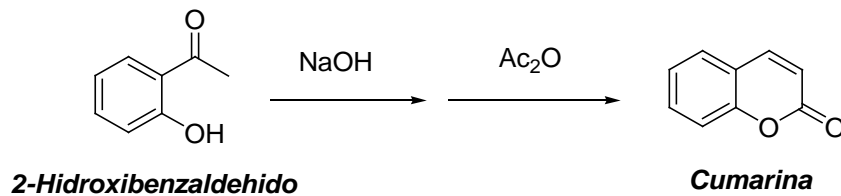
(n) Plantea una secuencia sintética para la transformación que se indica en el recuadro.





EXAMEN

(ñ) El tratamiento de 2-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído) con NaOH, seguida de anhídrido acético, proporciona la formación de un heterociclo denominado cumarina. Sir William Henry Perkin descubrió esta reacción en 1868.



Escribe detalladamente el mecanismo de la reacción en el correspondiente recuadro.

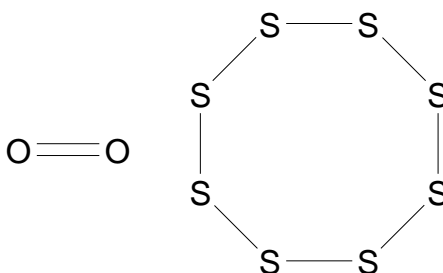


Ejercicio 2. (25 Puntos)

Si bien el oxígeno y el azufre pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica (Grupo XVI), dichos elementos presentan diferencias notables en cuanto a sus características químicas, algunas de las cuales iremos explorando a lo largo del siguiente ejercicio.

Parte I: Estado de oxidación 0. Variedades Alotrópicas.

A temperatura ambiente, la variedad alotrópica principal en la que se encuentran los elementos en el estado de oxidación 0 difiere significativamente: el oxígeno se encuentra en forma de O_2 mientras que el azufre se presenta principalmente como moléculas de S_8 .



Con el objetivo de racionalizar energéticamente esta diferencia de comportamientos, analizaremos críticamente los valores de energías de enlace que se presentan en la siguiente tabla (están expresados en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

	$E(X-X) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E(X=X) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Si X es Oxígeno	145	498
Si X es Azufre	226	427

En busca de entender esta diferencia de comportamientos, supondremos que tanto el oxígeno como el azufre pueden existir en forma de los alótropos X_2 y X_8 .

- (a) Empleando los valores de energías de enlace presentados en la tabla anterior, determina el valor de ΔH para la reacción $4X_2(g) \rightarrow X_8(g)$ para $X = O, S$.



EXAMEN

Caso del Oxígeno: $4\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{O}_8(\text{g})$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Caso del Azufre: $4\text{S}_2(\text{g}) \rightarrow \text{S}_8(\text{g})$

$$\Delta H_{\text{rxn}} = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Si bien la espontaneidad del proceso $4\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{X}_8(\text{g})$ (y consecuentemente la estabilidad de una especie u otra) está definida finalmente por ΔG_{rxn} , el cual depende tanto de ΔH_{rxn} como de ΔS_{rxn} , muchas veces la energía libre de ciertas reacciones químicas puede considerarse “dominada” en ciertas condiciones ó por ΔH_{rxn} ó por ΔS_{rxn} , entendiendo por esto que una de dichas variables es la determinante principal del signo final de ΔG_{rxn} .

(b) ¿Crees que el proceso $4\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{X}_8(\text{g})$ puede considerarse dominado por ΔH_{rxn} ó ΔS_{rxn} ?

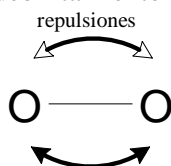


EXAMEN

- (c) ¿Cómo crees que sería posible modificar la temperatura para que el $S_8(g)$ se convierta en $S_2(g)$? Si realizas alguna suposición, aclárala.

Parte 2: Estado de oxidación -1. Peróxidos vs Disulfuros.

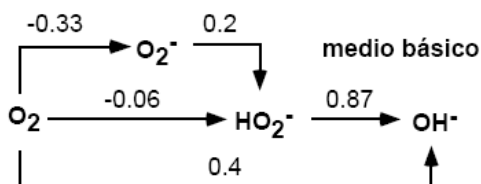
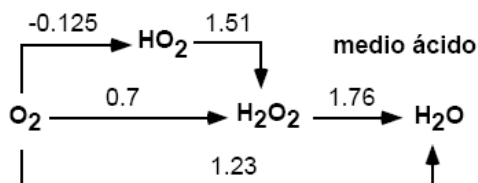
Como se observó en la Tabla de Energías de Enlace presentada en la *Parte 1* de este ejercicio, el enlace simple O-O es uno de los enlaces simples más débiles que se conocen (tan sólo $145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La debilidad de los mismos puede entenderse teniendo en cuenta que, al ser los átomos de oxígeno tan pequeños y la distancia de enlace O-O tan corta, los pares electrónicos libres de los diferentes átomos presentan fuertes repulsiones interelectrónicas dando lugar a un debilitamiento del enlace.



Éste es el motivo principal por el cual las especies químicas derivadas del ión peróxido (O_2^{2-}) son tan reactivas: poseen un enlace O-O simple que se rompe con gran facilidad. Ejemplificaremos dicha reactividad empleando el siguiente diagrama de Látimer:



EXAMEN



- (d) Determina el valor de ΔG° y K_{eq} para el proceso de dismutación del peróxido de hidrógeno $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$
 $\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ en condiciones estándar.

$\Delta G^\circ =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$K_{\text{eq}} =$ _____



EXAMEN

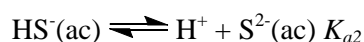
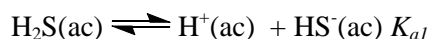
A diferencia de los peróxidos, los análogos del azufre (disulfuros, S_2^{2-}) son muy estables debido a que al ser los átomos de azufre más voluminosos que los de oxígeno, los electrones libres de los mismos no presentan repulsiones interelectrónicas apreciables y consecuentemente los enlaces simples S-S resultan ser fuertes.

La fortaleza de dichos enlaces es la fuerza impulsora de una característica recurrente en la química del azufre: la tendencia a concatenar y a formar sistemas con enlaces S-S. Algunos ejemplos (¡entre muchísimos!) son los polisulfuros (S_n^{2-}), el tiosulfato ($[S_2O_3]^{2-}$), el ditionito ($[S_2O_2]^{2-}$) y el tetrionato ($[S_4O_6]^{2-}$).

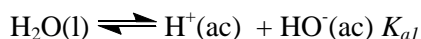
- (e) La estructura de Lewis que más contribuye a la descripción del enlace químico en la molécula de tetrionato, $[S_4O_6]^{2-}$, coloca una carga formal igual a cero sobre cada uno de los 4 azufres. Propone una estructura de Lewis para la especie $[S_4O_6]^{2-}$ que sea consistente con esta descripción.

A pesar de las diferencias de comportamiento químico mostradas anteriormente, la química del azufre y del oxígeno también posee puntos vinculantes. Por ejemplo, en el estado de oxidación -2, ambos elementos poseen como hidruros más estables las moléculas H_2O y H_2S .

Estas moléculas se comportan como ácidos de Brönsted en el sentido de que liberan protones en medio acuoso, siendo el ácido sulfhídrico un ácido diprótico como muestran las siguientes ecuaciones:



El agua, a diferencia del H_2S , puede considerarse como un ácido monoprótico, según:



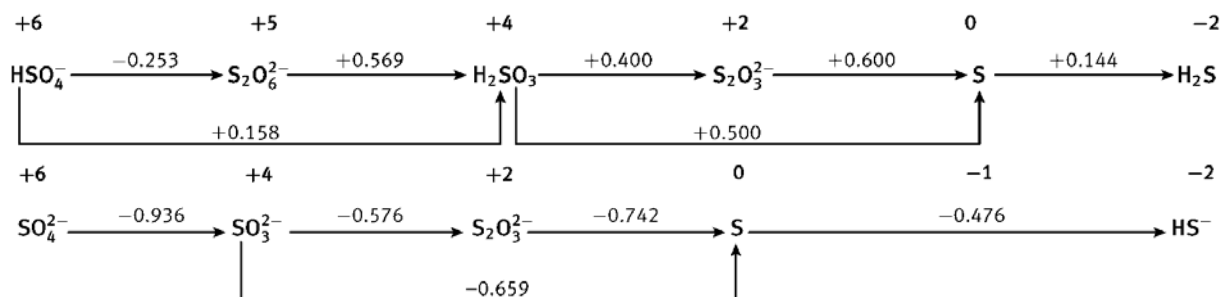
- (f) Determina, empleando los siguientes diagramas de Látimer, el valor de $K_{a1}(H_2S)$. **Dato:** $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$



24^a Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL - NIVEL 3
SUBNIVEL ENTRENADOS

RESERVADO OAQ

EXAMEN



$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \underline{\hspace{10cm}}$

A diferencia de los óxidos metálicos, los sulfuros son (salvo contadas excepciones) extremadamente insolubles en solución acuosa. El sulfuro de plata (Ag_2S), por ejemplo, posee un $K_{ps} = 7,1 \times 10^{-50}$.



EXAMEN

(g) Determina la solubilidad molar del sulfuro de plata, Ag_2S . K_a 's (H_2S): 1×10^{-7} , 3×10^{-13}

Solubilidad (Ag_2S) = _____ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

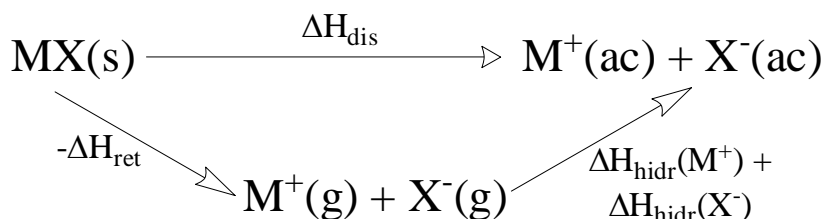
(h) Sabiendo que $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799\text{V}$, calcula el valor de $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag})$.

$E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}) = \text{_____ V}$



El proceso de disolución de una sal puede racionalizarse desde un punto de vista energético fragmentando el proceso en 2 etapas fundamentales, que se detallan a continuación para una sal genérica MX formada por el catión M^+ y el anión X^- .

- Etapa 1: La red cristalina que forma el sólido y que mantiene unidos los cationes y los aniones en el sólido se rompe separando a los iones, llevando los mismos a fase gaseosa, según $MX(s) \rightarrow M^+(g) + X^-(g)$.
- Etapa 2: Los iones presentes en la fase gaseosa una vez que se rompió la red cristalina, son posteriormente solvatados, según $M^+(g) + X^-(g) \rightarrow M^+(ac) + X^-(ac)$.



Una forma muy utilizada para estimar la Entalpía Reticular es el conocido modelo de *Born-Landé*. Dicho modelo, supone interacción puramente electrostática entre los iones de la red, y considera a los mismos esferas rígidas de carga fija.

La ecuación asociada a este modelo es la siguiente:

$$\Delta H_{ret} = -\frac{N_A A z^+ |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 (r^+ + r^-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Aquí, N es el número de Avogadro, A es la llamada Constante de Madelung ($A = 1,7476$), z^+ y z^- son las cargas del catión y del anión respectivamente, e es la carga del electrón ($e = 1,609 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($\epsilon_0 = 8,8541 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹), n es el llamado exponente de Born ($n = 7$ para los sólidos que estudiaremos en este ejercicio), y r_0 puede ser aproximado como la suma de los radios del anión y del catión en la red ($r_0 = r^+ + r^-$).

- (i) Calcula, empleando la ecuación de *Born-Landé*, la Entalpía Reticular del sulfuro de plata, Ag_2S .

Datos: $r(Ag^+) = 1,26 \text{ \AA}$; $r(S^{2-}) = 1,84 \text{ \AA}$

$$\Delta H_{ret}(Ag_2S) = \text{_____} \text{ kJ.mol}^{-1}$$



EXAMEN

La Entalpía de Hidratación, por su parte, depende de la relación carga/radio del ión que se hidrata. Esto significa que los iones con mayor densidad de carga ($\rho = z/r$) se hidratan de manera más eficiente. Para los sistemas que estudiaremos en este ejercicio, la energía de hidratación puede calcularse (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) empleando la expresión $\Delta H_{\text{hidr}} = -300 - 150|\rho|$ (usando r en Å y recordando que “ $|\rho|$ ” hace referencia al módulo o valor absoluto de la densidad de carga)

(j) Determina $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Ag}^+)$ y $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{S}^{2-})$.

$$\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Ag}^+) = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta H_{\text{hidr}}(\text{S}^{2-}) = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(k) Determina finalmente la variación entálpica asociada al proceso de disolución del sulfuro de plata, $\Delta H_{\text{dis}}(\text{Ag}_2\text{S})$. **Nota:** Si no pudiste calcular los items anteriores, supone que $\Delta H_{\text{ret}}(\text{Ag}_2\text{S}) = -2000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Ag}^+) = -300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{S}^{2-}) = -600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{Ag}_2\text{S}) = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



EXAMEN

- (l) A diferencia del Ag_2S , el NaCl es una sal que presenta una alta solubilidad en agua. Se realizaron cálculos análogos para el NaCl y se encontró que $\Delta H_{\text{ret}}(\text{NaCl}) = -755,13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Na}^+) = -454,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $\Delta H_{\text{hidr}}(\text{Cl}^-) = -382,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calcula $\Delta H_{\text{dis}}(\text{NaCl})$.

$$\Delta H_{\text{dis}}(\text{NaCl}) = \text{_____} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

- (m) Suponiendo que la energía libre del proceso de disolución está dominada por el ΔH del proceso, ¿a qué crees que se debe la gran diferencia de solubilidad entre Ag_2S y NaCl ?



Ejercicio 3. (25 Puntos)

Parte A

El ácido 2-aminopentanodioico (más conocido como ácido glutámico) es uno de los aminoácidos más abundantes del organismo y un comodín para el intercambio de energía entre los tejidos. Se considera un aminoácido no esencial porque se puede sintetizar en muchos tejidos, teniendo un papel fundamental en el mantenimiento y en el crecimiento celular. Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a pH fisiológico. Sus pK_a son 2,16; 4,30 y 9,96, todas a temperatura ambiente, por lo que se trata de un ácido triprótico al que podrás escribir como H_3Glu .

(a) Calcula el pH de una solución de H_3Glu 0,50 M.

pH = _____

(b) Indica cuál/es es/son la/s especie/s predominante/s a pH fisiológico (esto es, a pH cercano a 7).

(c) En el laboratorio de tu escuela cuentas con una solución de H_3Glu de concentración 0,55 M. Si partes de 10,00 mL de dicha solución, calcula el volumen de una solución de NaOH 0,45 M que será necesario agregar de tal manera que la solución resultante tenga $pH = 7,00$. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.



Volumen de NaOH 0,45 M = _____ mL

El glutamato monosódico, también conocido como glutamato de sodio o GMS, es una sal del ácido glutámico. Es comúnmente utilizado como aditivo alimentario, dado que potencia el sabor, equilibrando, combinando y resaltando el carácter de otros sabores. Los nombres comerciales del glutamato monosódico incluyen AJI-NO-MOTO® (que en japonés significa la esencia del sabor), *Vetsin* y *Ac'cent*.

(d) Si se disuelve glutamato monosódico en agua (de tal manera de tener una solución de concentración mayor a 10^{-2} M), ¿entre qué valores se hallará el pH de la solución resultante? Marca con una X la opción que consideres correcta.

$0 < \text{pH} < 2,16$

$2,16 < \text{pH} < 4,30$

$4,30 < \text{pH} < 9,96$

$9,96 < \text{pH} < 14$



(e) Si a 50,0 mL de una solución que se preparó disolviendo 5,65 g de glutamato monosódico ($M_r = 169,11$ g/mol) en agua destilada, y llevando a volumen en un matraz aforado de 100,0 mL, se le agregan 10,00 mL de solución de NaOH de concentración 0,90 M, calcula el pH de la solución resultante. Puedes suponer que los volúmenes son aditivos.

pH = _____

Parte B

La blenda o esfalerita es un mineral compuesto por sulfuro de zinc (ZnS). Su nombre deriva del alemán *blenden*, que en español significa “engañar”, por su aspecto que se confunde con el de la galena. El nombre de esfalerita proviene del griego *sphaleros*, que significa “engañoso”. La blenda, además, es la principal mena de zinc, metal que se utiliza para galvanizar el hierro, impidiendo su oxidación. También se lo utiliza en aleación con cobre, dando lugar al latón.

Por otro lado, la galena es también un mineral del grupo de los sulfuros. Químicamente se trata de sulfuro de plomo (PbS), aunque puede tener cantidades variables de impurezas, entre las que se encuentra la plata. La galena es una de las principales menas del plomo. En el Antiguo Egipto se



EXAMEN

utilizaba molida para el *kohl*, un polvo cosmético empleado para proteger los ojos. También se usó en la elaboración de esmaltes para vasijas cerámicas.

Datos: $K_{ps} \text{ZnS} = 3 \times 10^{-23}$; $K_{ps} \text{PbS} = 3 \times 10^{-28}$; $K_a \text{'s H}_2\text{S} = 9,5 \times 10^{-8}$ y $1,0 \times 10^{-14}$.

(f) Indica cuál de los sulfuros (ZnS o PbS) es más soluble en agua pura.

(g) Calcula la solubilidad del PbS a pH = 5,50.

Solubilidad de PbS a pH 5,50 = _____ M



(h) Indica si las siguientes afirmaciones son Verdaderas (V) o Falsas (F). Escribe tus respuestas en los recuadros correspondientes.

i- La solubilidad del PbS en una solución de $[H_2S] = 0,05$ M es idéntica a la observada en una solución de $[Na_2S] = 0,05$ M.

ii- La solubilidad del ZnS no se ve modificada por el aumento del pH, siempre y cuando el pH sea igual o mayor que $pK_{a2} H_2S + 2$.

iii- El ZnS es más soluble que el PbS a todo pH.

iv- Tanto la solubilidad del ZnS como la del PbS aumentan al aumentar el pH del medio.

(i) Si se agregan 15,0 mg de ZnS (s) a 250,0 mL de una solución, calcula el pH al cual deberá regularse dicha solución para que se disuelva el 30 % del ZnS agregado. Puedes suponer que el agregado de sólido no modifica el volumen de la solución.

pH de la solución = _____



La fracción precipitada de un dado ion puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$f_{\text{precipitada de un ion}} = \frac{C_{\text{total}} - C_{\text{solución}}}{C_{\text{total}}}$$

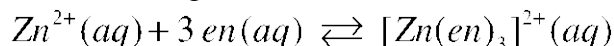
donde C_{total} corresponde a la concentración total del ion y $C_{\text{solución}}$ corresponde a la concentración del ion en solución.

(j) Se tiene una solución regulada a $\text{pH} = 4,00$, donde la concentración total de Zn^{2+} es $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ y la concentración total de Pb^{2+} es $1 \times 10^{-5} \text{ M}$. A 1 L de dicha solución se le burbujea H_2S (g) durante un dado tiempo, observándose la aparición de PbS (s) y de ZnS (s). Al interrumpir el burbujeo del gas, se verifica que la concentración de S^{2-} en solución vale $1 \times 10^{-18} \text{ M}$. Determina la fracción precipitada de Zn(II) y de Pb(II) . Expresa tus resultados con 3 cifras significativas.

Fracción de Zn(II) precipitada = _____

Fracción de Pb(II) precipitada = _____

El ion Zn^{2+} forma, en presencia de exceso de etilendiamina (a la que podrás escribir como “en”) un complejo muy estable, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se sabe que la constante de equilibrio para la reacción anterior vale $1,29 \times 10^{14}$ a temperatura ambiente.

(k) En una solución regulada a $\text{pH} = 9,50$ donde la concentración de etilendiamina libre es $0,05 \text{ M}$, la solubilidad del ZnS vale $1,24 \times 10^{-4} \text{ M}$. Calcula la concentración en el equilibrio de los iones S^{2-} y Zn^{2+} .



EXAMEN

$$[\text{S}^{2-}] = \text{_____ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \text{_____ M}$$

(I) Si ahora cuentas con una solución regulada a $\text{pH} = 9,50$ donde la concentración de 1,10-fenantrolina (*o*-fen) libre es 0,05 M, ¿cómo esperas que sea la solubilidad del ZnS (menor, igual, mayor) en comparación a la del ítem anterior? Justifica tu respuesta en 5 renglones o menos.

(Dato: $\text{p}K_f [\text{Zn}(\text{o-fen})_3]^{2+} = 17,05$)



Ejercicio 4. (10 Puntos)

- a) En la reacción de obtención de amoníaco (síntesis de Haber), calcula cuál es la variación de energía de Gibbs estándar a 25°C ($\Delta_r G^\circ$), sabiendo que la energía interna de formación estándar del amoníaco ($\Delta_f U^\circ$) a 25°C es $-42,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y que las entropías estándar a 25°C (S°) del amoníaco, del nitrógeno y del hidrógeno valen 193,0, 191,5 y 130,6 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

- b) Suponiendo que todas las especies gaseosas se comportan idealmente:
i) Calcula K_P y K_C de la reacción a 25°C.

- ii) Una vez alcanzado el equilibrio a 25°C, se determinó que dentro de un reactor ($V = 10 \text{ L}$) la presión parcial de nitrógeno era 0,15 bar y la del hidrógeno 0,68 bar. ¿Cuál era la cantidad total de gases (expresada en moles) de la mezcla en equilibrio?



EXAMEN

c) ¿Cómo afectarán al rendimiento en la producción de amoníaco los siguientes cambios al sistema en equilibrio? En todos los casos justifica brevemente.

i) Aumento de la temperatura del sistema.

ii) Disminución del volumen del reactor a temperatura constante.

iii) Aumento de la presión total del sistema por agregado de un gas inerte (V y T constantes).

d) ¿Es posible obtener nitrógeno e hidrógeno partiendo solamente de amoníaco gaseoso a 25°C? Justifica brevemente.



Ejercicio 5 (6 Puntos)

El etanol y el metanol forman una disolución aproximadamente ideal. La presión de vapor del etanol es 44,5 mmHg y la del metanol es 88,7 a 20,0 °C.

- a) Calcula las fracciones molares del metanol y del etanol en una disolución que se obtiene por la mezcla de 60 g de etanol con 40 g de metanol.

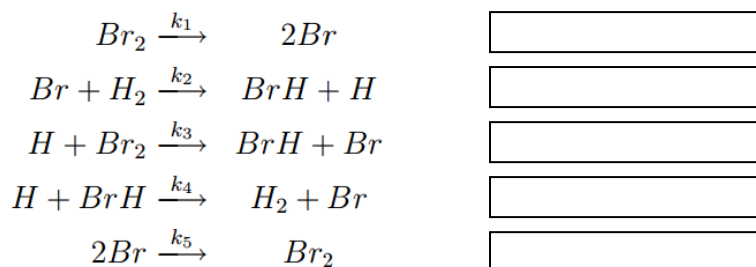
- b) Calcula las presiones parciales y la presión del vapor total de esta disolución, y la fracción molar del etanol en el vapor.



EXAMEN

Ejercicio 6 (9 Puntos)

- a) Para la reacción de obtención de bromuro de hidrógeno se propuso el siguiente mecanismo. Completa el recuadro correspondiente a cada reacción con “iniciación”, “propagación”, “inhibición” o “terminación”, según consideres apropiado.



- b) Halla la expresión de velocidad que se deriva a partir de este mecanismo, mediante la aplicación de hipótesis de estado estacionario.



EXAMEN

- c) Midiendo la velocidad inicial de reacción sucesivas veces y bajo las mismas condiciones experimentales excepto por la concentración inicial de H_2 , se halló que la reacción es de primer orden respecto a este reactivo. Determina si estas observaciones se condicen con lo deducido a partir del mecanismo propuesto y, en caso afirmativo, especifica bajo qué condiciones esperas que esto se cumpla.