

Auspicio y financiación



Ministerio de Educación



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

---

**19<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA**  
**1 DE OCTUBRE DE 2009**  
**CERTAMEN ZONAL NIVEL 2**

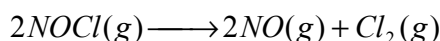
---

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

---

**EJERCICIO 1.**

En un recipiente cerrado de 1,00 L de capacidad se llevó a cabo un estudio de la cinética de descomposición del cloruro de nitrosilo,  $\text{NOCl}$ , cuya reacción puede describirse según:



Se observó que si se parte de una concentración inicial de  $\text{NOCl}$   $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $250^\circ\text{C}$ , luego de 1790 seg la concentración disminuye a la mitad ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) y se necesitan otros 1790 seg adicionales para que esta última alcance nuevamente la mitad de su valor ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

- (a) Suponiendo que la velocidad puede expresarse como  $v = k[\text{NOCl}]^n$ , determinar los valores de  $n$  y  $k$ .
- (b) Si se parte de una concentración inicial de  $\text{NOCl}$   $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  a  $285^\circ\text{C}$ , la velocidad inicial de reacción es tres veces la velocidad observada a  $250^\circ\text{C}$ . Calcule la Energía de activación de la reacción.
- (c) Marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente, la respuesta que consideras correcta:

**i-** El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) es compatible con que la reacción sea elemental puesto que el mismo concuerda con la molecularidad del proceso.

**ii-** El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) no es compatible con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 1 y esto no concuerda con la molecularidad del proceso.

**iii-** El orden  $n$  obtenido en el ítem (a) no es compatible con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 1 y esto concuerda con la molecularidad del proceso.

- (d) El  $\Delta U$  de la reacción es de  $40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esquematice el gráfico de Energía Potencial vs Coordenada de Reacción e indique  $E_{act}$  y  $\Delta U$  en el mismo.

### Ecuaciones y Datos:

Para una reacción tipo " $aA \rightarrow \text{productos}$ ",

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak} \text{ para orden } 0, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} \text{ para orden } 1 \text{ y } t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} \text{ para orden } 2.$$

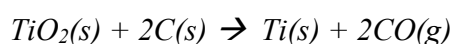
$$k(T) = A.e^{\frac{-E_{act}}{RT}}$$

$$R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}=0,082\text{atmL/mol}\cdot\text{K}$$


---

### EJERCICIO 2.

El titanio se encuentra en la naturaleza como el mineral rutilo,  $\text{TiO}_2$ . Una forma de extraer el metal consiste en reducir el óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



- (a) Calcula  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$  para esta reacción por mol de  $\text{Ti}(s)$ .  
 (b) La variación de entropía para la reacción es  $+322 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ . ¿Podrías haber predicho el signo?

i- Si, porque se generan gases a partir de sólidos.


ii- Si, porque los reactivos poseen una mayor entropía que el producto.

iii- No, porque se desconoce la presión parcial del CO.

- (c) Calcula el  $\Delta G^\circ$  de reacción a  $298 \text{ K}$  y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura).  
 (d) Teniendo en cuenta que el  $\text{TiO}_2$  funde a  $2500^\circ\text{C}$ , marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i-  $\Delta_r S < 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .


ii-  $\Delta_r S > 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .

iii-  $\Delta_r S = 322 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  si la  $T > 2500^\circ\text{C}$ .

- (e) Respecto al uso de  $\Delta G$  como criterio de espontaneidad de un proceso químico, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i-  $\Delta G < 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a Temperatura y Presión constantes.

--

ii-  $\Delta G > 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a Temperatura y Presión constantes.

iii-  $\Delta G < 0$  garantiza la espontaneidad de un proceso, si el mismo se realiza a temperatura y Volumen constantes.

iv-  $\Delta G < 0$  siempre garantiza la espontaneidad de un proceso.

**Datos y Ecuaciones:**

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS$$

---

$$\Delta H_f^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) = -944 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_f^\circ(\text{CO}, \text{g}) = -111 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; R = 8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol} = 0,082 \text{ atmL/K}\cdot\text{mol}$$

---

**EJERCICIO 3.**

Se tiene un recipiente cerrado con una mezcla equimolar de etanol y metanol, en equilibrio con su vapor a 20 °C.

- (a) Determine la presión parcial de ambos gases en el vapor y la fracción molar de la mezcla gaseosa.
- (b) Experimentalmente se encuentra que la presión parcial de etanol gaseoso en equilibrio con el líquido, es mayor a la calculada en el ítem (a). Esto significa que la mezcla posee *desviaciones positivas de la ley de Raoult*. Basándose en el análisis de las interacciones intermoleculares en la mezcla, marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta:

i- Las interacciones intermoleculares mixtas (entre moléculas de metanol y etanol) son de menor energía que las interacciones entre moléculas idénticas (metanol/metanol ó etanol/etanol)

ii- Las interacciones intermoleculares mixtas (entre moléculas de metanol y etanol) son de mayor energía que las interacciones entre moléculas idénticas (metanol/metanol o etanol/etanol)

- (c) Dibuje la estructura de Lewis del etanol, indicando la carga formal sobre todos los átomos de carbono y sobre el oxígeno.

**Datos y Ecuaciones:**

$$p_i = x_i \cdot p_i^*, p_{TOTAL} = p_1 + p_2 + \dots + p_N, p \cdot V = nRT$$

---

$$p^*(\text{EtOH}, 20 \text{ }^\circ\text{C}) = 44 \text{ Torr}; p^*(\text{MeOH}, 25 \text{ }^\circ\text{C}) = 94 \text{ Torr}$$

---