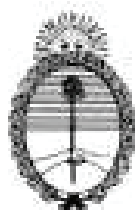


Auspicia y financiamiento



Ministerio de Educación



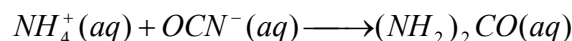
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

20<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
1 DE OCTUBRE DE 2010  
CERTAMEN ZONAL NIVEL 2

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

**EJERCICIO 1.**

Se sintetizó Urea ( $(NH_2)_2CO$ ) a partir de los iones amonio y tiocianato, según la siguiente reacción:



Se analizó la cinética de formación de la misma por el método de velocidades iniciales. A continuación se presentan algunos valores obtenidos:

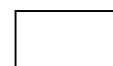
Experimento	T / K	$[NH_4^+] / M$	$[OCN^-] / M$	$v_0 / M \cdot \text{seg}^{-1}$
1	298	0,1	0,2	$5,0 \times 10^{-6}$
2	298	0,05	0,2	$2,5 \times 10^{-6}$
3	298	0,05	0,4	$5,0 \times 10^{-6}$
4	340	0,1	0,2	$5,0 \times 10^{-4}$

- (a) Suponiendo que la velocidad puede expresarse como  $v = k[OCN^-]^n[NH_4^+]^m$ , determina los valores de  $n$ ,  $m$  y  $k$  a 25°C.
- (b) Marca con una cruz (X) en el casillero correspondiente, la respuesta que consideras correcta:

i- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) implican que el mecanismo de la reacción es elemental puesto que los mismos concuerdan con la molecularidad del proceso.

ii- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) no son compatibles con que la reacción sea elemental puesto que la reacción es de orden 2 global y esto no concuerda con la molecularidad del proceso.

iii- Los órdenes de reacción obtenidos en el ítem (a) no son inconsistentes con que el mecanismo de la reacción sea elemental puesto que los mismos concuerdan con la molecularidad del proceso.



(c) Calcula la Energía de Activación de la reacción.

(d) El  $\Delta U$  de la reacción es de  $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esquematiza el gráfico de Energía Potencial vs Coordenada de Reacción e indica en el mismo los valores de  $E_{act}$  y  $\Delta U$ .

**Ecuaciones y Datos:**  $k(T) = A.e^{\frac{-E_{act}}{RT}}$ ;  $R=8,314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}=0,082 \text{ atmL/mol}\cdot\text{K}$

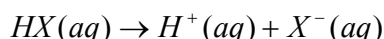
## EJERCICIO 2.

A los efectos de indagar comparativamente los factores que determinan la acidez de HF y HCl en solución acuosa, se presentan los siguientes valores de entalpías estándar ( $\Delta H^\circ$ ) de diferentes procesos (correspondientes a 298 K):

Proceso	Ecuación	$\Delta H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		X=F <sup>-</sup>	X=Cl <sup>-</sup>
1	$HX(aq) \rightarrow HX(g)$	48	18
2	$X(g) + e^- \rightarrow X^-(g)$	-328	-348
3	$H^+(g) + e^- \rightarrow H(g)$	-1312	-1312
4	$H(g) + X(g) \rightarrow HX(g)$	-567	-431
5	$X^-(g) \rightarrow X^-(aq)$	-524	-378
6	$H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$	-1091	-1091

Teniendo en cuenta los datos presentados en la tabla anterior, responde lo siguiente:

(a) Determina el valor de  $\Delta H^\circ_{acidez}$  para HF y HCl. Esto es, calcula el  $\Delta H^\circ$  asociado a la siguiente reacción:



Justifica los cálculos realizados.

(b) Sabiendo que  $\Delta S$  (a 298 K) para las mencionadas reacciones de los HX (aq) presentan valores de  $-114,09$  y  $-63,75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para HF y HCl respectivamente, calcula los respectivos  $\Delta G^\circ_{acidez}$  y el  $pK_a$  del HF.

(c) Justifica brevemente los siguientes hechos experimentales en base a argumentos moleculares sencillos:

- i. Los puntos de ebullición del HF y del HCl son  $19,5^\circ\text{C}$  y  $-84,9^\circ\text{C}$  respectivamente.
- ii. El Proceso 1 de la tabla anterior es endotérmico tanto para HCl como para HF.

## Datos y Ecuaciones:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS; \Delta G_a = -RT \ln K_a; pK_a = -\log K_a$$

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

### EJERCICIO 3.

Determina si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas, justificando clara y brevemente tu respuesta:

- (a) El tiempo de vida media para una reacción de orden 1 depende de cómo esté definida la estequiometría de ésta, puesto que  $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$ , y de ese modo el tiempo de vida media para la reacción  $aA \rightarrow bB$  vale el doble que el de la misma reacción escrita de la siguiente manera  $(2a)A \rightarrow (2b)B$ .
- (b) A la hora de realizar estructuras de Lewis para moléculas de elementos representativos, es importante tener en cuenta que la estructura de resonancia que aporta mayor peso al enlace es aquella que lleva la carga formal del átomo central a cero.
- (c) En una reacción que procede con un mecanismo elemental  $A \rightarrow B$ , el perfil de energía potencial en función de la coordenada de reacción alcanza un máximo, atribuible a un intermediario del proceso.
- (d)  $\Delta G$  es un buen criterio para determinar la espontaneidad de la descomposición del  $N_2O_4$  (según  $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ ) a temperatura ambiente, si dicho proceso se realiza dentro de un recipiente cerrado de volumen fijo.
- (e) Las reacciones termoleculares raramente poseen mecanismos de reacción que involucren un sólo paso elemental.