



---

35<sup>a</sup> OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA  
10 DE SEPTIEMBRE DE 2025  
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2  
EXAMEN

---

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. A menos que se indique lo contrario, podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

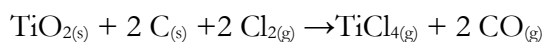
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

**Ejercicio 1 (35 Puntos)**

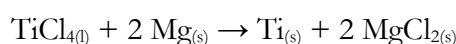
El titanio es un metal sumamente resistente y ampliamente utilizado a escala industrial. No obstante, su obtención ha sido uno de los mayores retos encontrados por la humanidad. A diferencia de otros metales, la reducción de sus óxidos con carbono no es viable. Actualmente, la obtención del Ti se realiza a través del conocido *método de Kroll*.

Este proceso parte del mineral rutilo conformado por  $\text{TiO}_2$ , y consta de **dos etapas**:

- El  $\text{TiO}_{2(s)}$  es convertido en  $\text{TiCl}_{4(g)}$  a  $800^\circ\text{C}$  mediante el uso de  $\text{C}_{(s)}$  y  $\text{Cl}_{2(g)}$  (**reacción 1**):



- Seguidamente el  $\text{TiCl}_{4(g)}$  es separado, condensado y finalmente reducido con  $\text{Mg}_{(s)}$  para dar lugar al  $\text{Ti}_{(s)}$  y  $\text{MgCl}_{2(s)}$  como subproducto (**reacción 2**):



- Calcule el  $\Delta_r H^\circ$  para las **reacciones 1 y 2**.
- Determine el  $\Delta H^\circ$  global del proceso por mol de  $\text{TiO}_{2(s)}$  convertido a  $\text{Ti}_{(s)}$ .
- ¿Cómo esperas que sea el signo de  $\Delta_r S^\circ$  a  $800^\circ\text{C}$  para la reacción 1? Justifica brevemente.
- ¿Por qué crees que el  $\text{TiO}_2$  se presenta como un sólido a  $800^\circ\text{C}$ , mientras que el  $\text{TiCl}_4$  resulta ser un gas? Justifica brevemente.

El  $\text{TiO}_2$  presenta *polimorfismo*. Esto significa que el  $\text{TiO}_2$  puede existir en más de una forma cristalina, donde difieren el arreglo tridimensional de los átomos de Ti y O en el cristal. La anatasa, otra forma cristalina del  $\text{TiO}_2$ , es la forma más estable a temperatura ambiente. No obstante, mediante calentamiento es posible transformarla en rutilo.

- Determine a partir de qué temperatura una muestra de anatasa puede transformarse espontáneamente en rutilo.



**Datos:**

$$\Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{rutilo}) = -945 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{anatasa}) = -954 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) = -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_f H^\circ (\text{MgCl}_{2(s)}) = -641,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

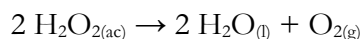
$$\Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(g)}) = -763 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{TiCl}_4) = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$S^\circ (\text{TiO}_{2(g)}, \text{anatasa}) = 33,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S^\circ (\text{TiO}_{2(g)}, \text{rutilo}) = 50,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

En todos los casos, podés suponer que los  $\Delta H^\circ$  y las  $S^\circ$  no dependen de T.

**Ejercicio 2 (35 Puntos)**

El peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente según:



Esta reacción resulta ser considerablemente lenta. Sin embargo, en presencia de iones yoduro, la reacción es catalizada y su velocidad se incrementa significativamente.

Se llevó a cabo un estudio cinético de este proceso en presencia de  $\text{I}^-$ . Para ello, se realizaron distintos experimentos a 298 K con concentración de  $\text{I}^-$  variable, donde se midió la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})}$  a distintos intervalos de tiempo t. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

**Experimento 1:  $[\text{I}^-] = 0,1 \text{ M}$**

t / s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	0,500	0,352	0,249	0,175	0,124	0,087	0,062	0,043	0,031	0,021	0,015

**Experimento 2:  $[\text{I}^-] = 0,05 \text{ M}$**

t / s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	0,500	0,420	0,352	0,296	0,249	0,208	0,175	0,147	0,124	0,104	0,087

- Determine los órdenes de reacción para el  $\text{I}^-$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y escriba la ley de velocidad experimental.
- Determine el valor de la constante de velocidad a 298 K.
- En un tercer experimento, empleando las mismas concentraciones iniciales de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{I}^-$  que en el experimento 1 pero aumentando la temperatura a 315 K, se observa un incremento del 50% de la velocidad de reacción con respecto a su valor a 298 K. Determine la energía de activación  $E_a$  de la reacción estudiada.

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es el subproducto de ciertos procesos celulares. Sin embargo, esta molécula debe ser rápidamente eliminada ya que altas concentraciones de este compuesto resultan ser tóxicas. Las células presentan en su interior un catalizador biológico llamado *peroxidasa* que, al igual que los iones  $\text{I}^-$ , acelera su descomposición de una manera sumamente eficaz.

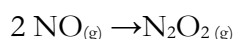
- (d) Determine la concentración de peroxidasa requerida para lograr que la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sea igual a la obtenida por una solución 0,1M de  $\text{I}^-$ . Suponé que ambas reacciones de descomposición presentan el mismo orden de reacción en  $\text{H}_2\text{O}_2$  y en el catalizador.

*Datos:* La constante cinética para la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizado por peroxidasa ( $k_{\text{perox}}$ ) vale  $1100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si no pudiste resolver el ítem (b), suponé que para la reacción de descomposición catalizada por yoduro ( $k_{\text{ioduro}}$ ) vale  $1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Ejercicio 3 (30 Puntos)

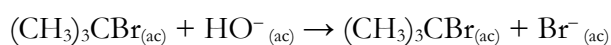
Justifique los siguientes hechos clara y brevemente. Emplee ecuaciones químicas y estructuras de Lewis cuando lo considere apropiado:

- (a) En el ácido hidrazoico  $\text{HN}_3$ , se observan dos distancias de enlace N-N distintas, mientras que en su base conjugada, la azida  $\text{N}_3^-$ , todas las longitudes de enlace N-N son iguales.
- (b) Para la reacción de dimerización del NO:



El  $\Delta_r H$  es  $< 0$ .

- (c) Para la reacción



La velocidad de reacción es independiente de la concentración de  $\text{HO}^-$ , por lo que la reacción global no puede ser concertada.

- (d) La energía de ionización del N es mayor que la del C.
- (e) La presión de vapor a  $20^\circ\text{C}$  del etanoato de metilo es mayor que la de su isómero, el ácido propanoico.



**ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTARTE ÚTILES**

$1 \text{ atm} \equiv 1,013 \text{ bar} \equiv 101325 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$
$p_{TOTAL} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$p_i = X_i \cdot p_{TOTAL}$	
$\Delta T_{fus} = K_c \cdot m_{st} \cdot i$	$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m_{st} \cdot i$	$\Pi = C \cdot R \cdot T \cdot i$
$\Delta p_{sv} = p_i^0 \cdot X_{st} \cdot i$	$p_i = p_i^0 X_i$	$C_i = K_H \cdot p_i$
$H = U + pV$	$G = H - TS$	$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$
para una reacción $aA + bB \rightarrow cC$ , $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = k[A]^n[B]^m$		

**Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:**

Orden 0	Orden 1	Orden 2
$[A]_{(t)} = [A]_0 - akt$	$[A]_{(t)} = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A]_{(t)}} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$