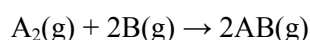


27ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
18 DE SEPTIEMBRE DE 2017
RESPUESTAS CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2BIS

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

EJERCICIO 1. (32 Puntos)

La reacción en fase gaseosa



se acelera en presencia del catalizador C. Realizando experimentos, se encontró que la Ley de velocidad global del proceso puede describirse como $v = k_{\text{obs}}[A_2]^a[B]^b$, donde a y b son números enteros o fraccionarios, y k_{obs} aumenta linealmente con la concentración del catalizador (o sea $k_{\text{obs}} = k[C]^1$). Experimentos de velocidades iniciales a 400K con $[C] = 0.050 \text{ mol.L}^{-1}$ arrojaron los siguientes resultados:

Experimento	$[A_2] / \text{mol.L}^{-1}$	$[B] / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,010	0,10	$1,600 \times 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \times 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \times 10^{-9}$

(a) Determina los órdenes de reacción en A_2 y B y escribe la Ley de velocidad de la reacción.

De los experimentos 1 y 2:

$$\left(\frac{3.200 \times 10^{-10}}{1.600 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.01]^x[0.20]^y}{k[0.01]^x[0.10]^y} \quad \text{por lo cual } y=1$$

De los experimentos 3 y 2:

$$\left(\frac{10.12 \times 10^{-10}}{3.200 \times 10^{-10}} \right) = \frac{k[0.10]^x[0.20]^y}{k[0.010]^x[0.20]^y} \quad \text{por lo cual } x = 0,5$$

Finalmente, la ley de velocidad queda $v = k[A_2]^{0,5}[B]^1[C]^1 = k_{\text{obs}}[A_2]^{0,5}[B]^1$.

2 Puntos el valor de y, 5 puntos el valor de x, y 3 puntos escribir la ley de velocidad experimental. **10 Puntos totales**

(b) Calcula el valor numérico de k_{obs} y k para los experimentos realizados.

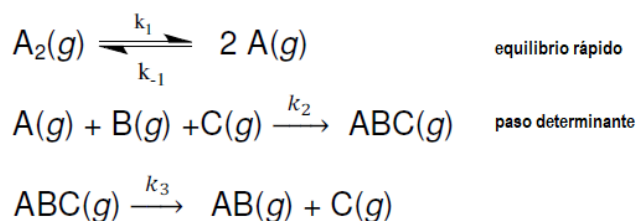
Usando alguno de los experimentos (por ejemplo el 1),

$$v = k[A_2]^{0,5}[B][C] \Rightarrow k = \frac{1,6 \times 10^{-10} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{[0,01 \text{ M}]^{0,5}[0,10 \text{ M}][0,050 \text{ M}]} = 3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{obs}} = k[C] \Rightarrow k_{\text{obs}} = (3,2 \times 10^{-7} \text{ M}^{-3/2} \text{ s}^{-1})[0,05 \text{ M}] = 1,6 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$$

3 puntos cada valor numérico de las constantes. 1 Puntos colocar las unidades a cada una correctamente. **9 Puntos totales**

Se propuso el siguiente mecanismo para justificar los resultados hallados:



El primer paso de la reacción implica un “equilibrio rápido”, y si bien recién en el Certamen Nacional evaluaremos conceptos asociados al equilibrio químico, por lo pronto es suficiente con que sepas que para dicha reacción vale la igualdad $k_1/k_{-1} = [A]^2/[A_2]$.

(c) ¿Tiene sentido que el paso determinante de la velocidad sea el segundo? Justifica tu respuesta.

Si, debido a que implica un paso termolecular, en el cual se necesita que colisionen de manera simultánea 3 moléculas, lo cual es un evento de baja probabilidad y consecuentemente el determinante de la cinética. **3 Puntos**

(d) Indica si el mecanismo propuesto es consistente con los resultados hallados anteriormente. Si no pudiste resolver el ítem (a), supón que $a = 0,5$ y $b = 1$.

Si el paso 2 es el determinante de la velocidad, entonces $v = k_2[A][B][C]$. A partir del vínculo dado por el equilibrio rápido del paso 1, $[A] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [A_2]$, y finalmente $v = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [A_2]^{0,5} [B][C] = k [A_2]^{0,5} [B][C]$ con

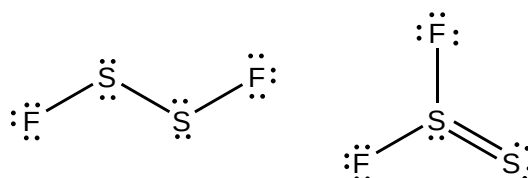
$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$. El mecanismo es consistente con la ley de velocidad hallada experimentalmente. **10 Puntos totales**

Puntos totales

EJERCICIO 2. (37 Puntos)

Existen varios fluoruros de azufre, todos ellos gaseosos.

(a) El S_2F_2 existe en dos formas isoméricas. Propón una estructura de Lewis para cada una de dichas formas.



2 Puntos la estructura de la izquierda, 3 puntos la estructura de la derecha. **5 Puntos totales**

(b) La reacción de $SF_4(g)$ con flúor molecular ($F_2(g)$) produce como producto principal $SF_6(g)$, y en menores cantidades, $S_2F_{10}(g)$. Escribe las ecuaciones químicas asociadas a la obtención de cada uno de estos productos.



2,5 Puntos cada reacción. 5 Puntos totales.

- (c) En un recipiente aislado y de volumen y temperatura constante, se colocan 100 Torr de SF_4 y 60 Torr de F_2 . Cuando la reacción se completa, se observa que todo el flúor fue consumido y que la presión final es de 90 Torr. Calcula las presiones parciales de cada una de las especies al final de la reacción. Supón que este sistema gaseoso se comporta idealmente.

En primer lugar, dado que el volumen y la temperatura son constantes, la presión parcial de cualquier componente es proporcional al número de moles del mismo: $p_i = n_i \frac{RT}{V} = n_i \cdot \text{cte} \Rightarrow p_i \propto n_i$. De ese modo, trabajaremos con presiones de manera análoga a si se trabajase con moles de compuestos. (5 Puntos realizar este razonamiento de manera directa o indirecta. Si el participante inventa un volumen y una temperatura para poder trabajar, otorgarle solo 2 de estos 5 puntos)

Resta por establecer los siguientes vínculos dados por la estequiometría del problema.

Ecuación 1: Al final de la reacción, hay cierta cantidad de ambos productos y también admitimos la posibilidad de que haya quedado SF_4 en exceso (el dato es que el F_2 es el único que se consume), por lo que $90\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} + p_{\text{SF}_4}$. (4 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 2: El Flúor se consume completamente, por lo que los moles de F_2 se transformaron de forma completa en alguno de los productos: $60\text{Torr} = p_{\text{SF}_6} + p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$ (4 Puntos realizar este razonamiento)

Ecuación 3: Todo el SF_4 agregado estará al final de la reacción como SF_4 en exceso, o como alguno de los productos, teniendo en cuenta el vínculo estequiométrico entre el SF_4 y los productos a partir de las reacciones de formación: $100\text{Torr} = p_{\text{SF}_4} + p_{\text{SF}_6} + 2p_{\text{S}_2\text{F}_{10}}$. Observar que el valor de 2 que acompaña a la presión de S_2F_{10} se debe a que cada mol formado de S_2F_{10} consume 2 moles de SF_4 . (5 Puntos realizar este razonamiento.)

Resolviendo las 3 ecuaciones anteriores se pueden despejar las 3 presiones incógnita, que resultan ser $p_{\text{SF}_4} = 30$ Torr, $p_{\text{SF}_6} = 50$ Torr y $p_{\text{S}_2\text{F}_{10}} = 10$ Torr. 5 Puntos resolver el sistema. **17 Puntos totales**

- (d) El SF_4 es muy reactivo en presencia de humedad, pero el SF_6 no. La reacción con agua (hidrólisis) para los SF_n conduce a la formación de los óxidos de azufre en el mismo estado de oxidación que el azufre en el SF_n , y halógenos libres en solución. Escribe las ecuaciones de hidrólisis de SF_4 y SF_6 .



2,5 Punto cada ecuación correcta. 5 Puntos totales.

- (e) ¿Por qué crees que existe el SF_6 pero no los compuestos análogos de Cloro, Bromo y Iodo?

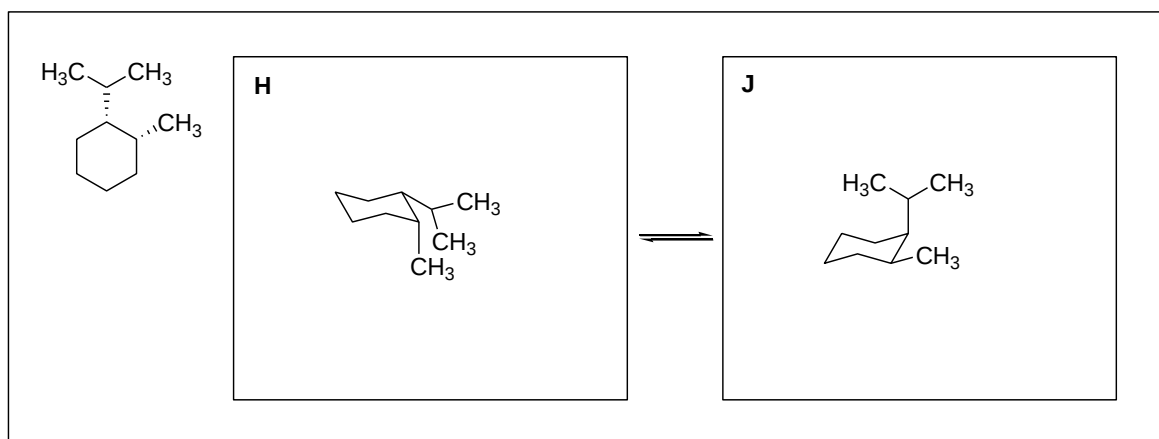
El azufre en las especies SX_6 se encuentra en el estado de oxidación formal +6, por lo cual posee un pequeño radio. De ese modo, los 6 halógenos unidos a él se repelerán de manera apreciable. En el caso del flúor, el

halógeno más pequeño, las repulsiones F---F son suficientemente bajas como para que la molécula de SF₆ exista y sea estable, pero al bajar en el grupo de los halógenos los radios aumentan considerablemente y no resulta posible acomodar 6 átomos de X (X=Cl, Br y I) sin que las repulsiones sean muy elevadas y consecuentemente no existen dichos SX₆. **5 Puntos Totales**

EJERCICIO 3. (31 Puntos)

Puntaje Total: 31 Puntos.

(a) Puntaje del ítem: 6 Puntos, 3 Puntos por cada conformero correcto.



(b) Puntaje del ítem: 3 Puntos. En el caso que el estudiante invierta las conformaciones en los recuadros del ítem anterior, la respuesta correcta será la (iii).

(i) Ninguno de los dos conformeros son estables.

☐

(ii) El conformero **H** es el más estable.

☒

(iii) El conformero **J** es el más estable.

☐

(iv) Ambos conformerso **H** y **J** son estables.

☐

(c) Puntaje del ítem: 4 Puntos.

(i) CF₃COOH / THF a 0°C

☐

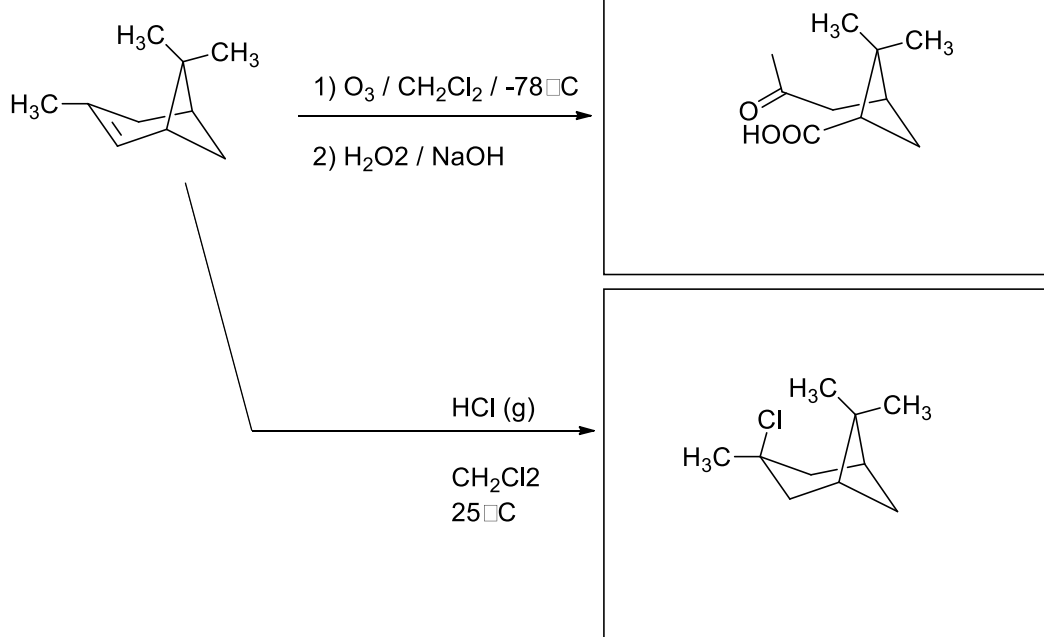
(ii) H⁺ / H₂O a 25°C

☒

(iii) H₂SO₄ 50% a 75°C

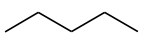
☐

(d) Puntaje del ítem: 10 Puntos, 5 Puntos por cada estructura correcta.



Observación: El cloro y el metilo se pueden intercambiar en la estructura de abajo. Cualquiera de las dos estructuras puede considerarse correcta

(e) Puntaje del ítem: 5 Puntos, 1 Punto cada respuesta correcta.


n-Pentano
Punto de ebullición: 18°C


Neopentano
Punto de ebullición: 10°C

(1) El n-pentano presenta mayor superficie de contacto que el neopentano y las fuerzas de van der Waals son más intensas.

C

(2) El n-pentano presenta menor superficie de contacto que el neopentano y esto implica que su punto de ebullición sea igual a 18°C .

I

(3) El neopentano presenta menor superficie de contacto que el n-pentano y por eso ebulle a menor temperatura.

C

(4) El neopentano y el n-pentano presentan diferente punto de ebullición por que dependen de la presión atmosférica.

I

(5) El neopentano es más polar que el n-pentano y por ese motivo presentan diferente punto de ebullición.

I

(f) Puntaje del ítem: 6 Puntos, 3 puntos por cada estructura correcta.

