

28ª OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

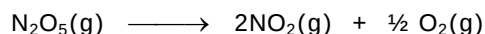
17 DE SEPTIEMBRE DE 2018

CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2 – RESPUESTAS

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 (40Puntos)

A 65°C, el tiempo de vida media para la descomposición de orden 1 de $N_2O_5(g)$ es 155 segundos.



Si inicialmente se introduce 1,00 g de N_2O_5 en un recipiente previamente evacuado de 10 dm³ a 65°C, responde las siguientes preguntas:

- (a) ¿Cuál es la presión parcial de N_2O_5 al inicio del experimento?

La presión parcial se calcula asumiendo gases ideales de manera sencilla:

$$p^\circ = \frac{\left(\frac{m}{M_r}\right) RT}{V} = \frac{\left(\frac{0,1g}{108 \text{ g.mol}^{-1}}\right) (0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}}) (273,15 + 65)K}{10L} = 0,002567 \text{ atm}$$

(2puntos)

- (b) Determina la constante de velocidad del proceso de descomposición.

Como es un proceso de orden 1, la constante de velocidad puede obtenerse a partir del tiempo de vida media según $k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{155s} = 0,004472 \text{ s}^{-1}$. Si el estudiante no recuerda esta ecuación, igual puede deducirse de manera sencilla a partir de la ecuación que se da como dato al final del enunciado. (3 puntos)

- (c) ¿Cuál es la presión parcial de $N_2O_5(g)$ luego de 1 minuto de transcurrida la reacción? Nota: Si no pudiste calcular el ítem b, supone que $k = 5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

En primer lugar, el estudiante debe notar que la ecuación de la dependencia temporal de las concentraciones puede extrapolarse a presiones parciales de la siguiente forma (suponiendo gases ideales):

$$[A(t)] = [A(0)]e^{-kt} \rightarrow [A(t)]RT = [A(0)]RTe^{-kt} \rightarrow p(A, t) = p(A, 0)e^{-kt}$$

(5 puntos parciales). Nota: Si el estudiante nunca trabaja con presiones y usa concentraciones en todo momento, darle todo el puntaje parcial. En caso de que use esta ecuación con presiones debe explicar por qué es válida.

Luego, lo que resta es simplemente resolver:

$$p(N_2O_5, 60s) = (0,002567 \text{ atm}) \cdot e^{-(0,004472 \text{ s}^{-1}) \cdot (60s)} = 0,001963 \text{ atm} \quad (5 \text{ puntos parciales})$$

(10 Puntos Totales)

- (d) ¿Cuál es la presión total de gases luego de 1 minuto de iniciada la reacción?

Defino la magnitud "x" como el consumo de reactivo (el grado de avance). De ese modo, en todo momento se cumple que:

$$p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \quad ; \quad p(NO_2) = 2x \quad ; \quad p(O_2) = \frac{x}{2}$$

Finalmente,

$$p_T = p^0(N_2O_5) - x + 2x + \frac{x}{2} = p^0(N_2O_5) + \frac{3}{2}x$$

Por otro lado, al minuto de iniciada la reacción, la presión de N_2O_5 vale 0,001963 atm, por lo que $x = (0,002567 - 0,001963) \text{ atm} = 0,000604 \text{ atm}$.

Finalmente, $p_T = 0,002567 \text{ atm} + 1,5 \times (0,000604 \text{ atm}) = 0,003474 \text{ atm}$

5 puntos parciales por encontrar el vínculo estequiométrico y 5 puntos parciales por resolver el sistema. 10 Puntos totales.

- (e) Determina el tiempo necesario para que la presión dentro del recipiente duplique el valor de la presión inicial.

Se busca que $p_T = 0,005135 \text{ atm}$. Con el mismo vínculo estequiométrico del ítem anterior, se calcula x según

$$0,005135 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} + \frac{3}{2}x \rightarrow x = 0,001712 \text{ atm}$$

De ese modo, $p(N_2O_5) = p^0(N_2O_5) - x \rightarrow p(N_2O_5) = 0,000856 \text{ atm}$

Finalmente, encuentro t empleando la ecuación que describe la evolución temporal del reactivo:

$$0,000856 \text{ atm} = 0,002567 \text{ atm} \cdot e^{-kt} \rightarrow t = \frac{\ln\left(\frac{0,000856 \text{ atm}}{0,002567 \text{ atm}}\right)}{-k} = 245,7 \text{ s}$$

(5 Puntos por determinar la presión de N_2O_5 cuando la presión total se duplicó, y 5 puntos por hallar el valor de t . 10 Puntos totales)

- (f) Suponiendo que para el N_2O_5 es correcto emplear la siguiente ecuación de estado: $p(\bar{V} - b) = RT$, con $b > 0$, ¿la presión inicial de N_2O_5 será mayor o menor que suponiendo gases ideales?

El término b en la ecuación de estado da cuenta del volumen molecular y genera que la presión del sistema sea mayor a la presión de un sistema ideal en idénticas condiciones. De ese modo, la presión de N_2O_5 sería mayor. **(5 Puntos)**

Datos: Para un decaimiento de orden 1 del tipo $A \rightarrow \text{productos}$, la evolución temporal de la concentración de A sigue la ecuación $[A(t)] = [A(0)]e^{-kt}$

Ejercicio 2 (30 Puntos)

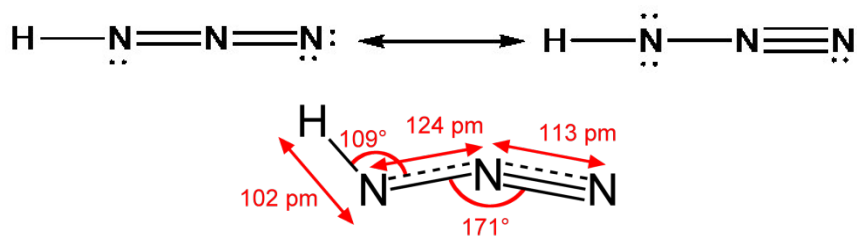
Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
$[O_3S-SO_3]^{2-}$	HN_3	3-metil pentan-2-ol	3-metil pentan-2-ona	Cl_2O

- (a) ¿Esperas que el punto de ebullición de **3** sea mayor o menor que el del compuesto **4**? Justifica claramente tu respuesta.

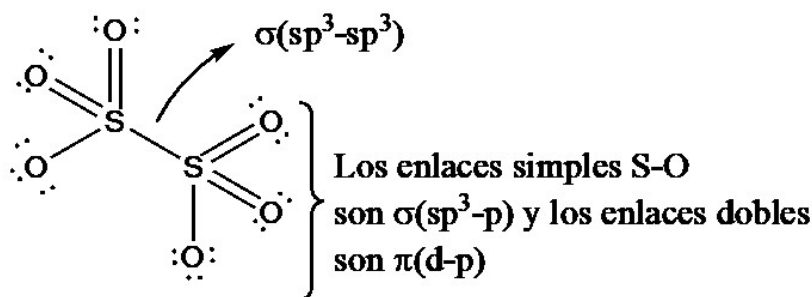
Ambos compuestos son similares en estructura pero se diferencian en que el compuesto 4 posee un grupo funcional carbonilo y el compuesto 3 un grupo funcional alcohol. La presencia del grupo $-OH$ en 3 genera que dicho compuesto presente interacciones de tipo puente hidrógeno, las cuales resultan más fuertes que las interacciones dipolares que genera el $C=O$ en 4, por lo que se espera que el punto de ebullición de 3 sea mayor al de 4. De hecho, los puntos de ebullición experimentales valen 134°C y 116°C para 3 y 4 respectivamente. **(3 Puntos)**

- (b) Describe la estructura de la molécula **2** (Ácido Hidrazoico) empleando estructuras de Lewis. Asigna dentro de tu dibujo, las siguientes distancias de enlace y ángulos de enlace experimentales: $d_1 = 1,02 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,24 \text{ \AA}$; $d_3 = 1,13 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 109^\circ$; $\theta_2 = 171^\circ$.



(3 Puntos las estructuras, 3 puntos la asignación de los parámetros estructurales. 6 Puntos Totales)

- (c) Describe la estructura electrónica del anión **1** empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia. En caso de que corresponda, dibuja al menos 3 estructuras resonantes.



En total, los enlaces S-O son 6 enlaces $\sigma(sp^3-p)$ y 4 enlaces $\pi(d-p)$

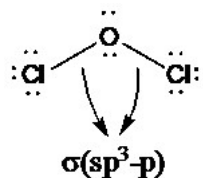
El estudiante debe realizar al menos 3 estructuras resonantes.

3 Puntos las estructuras de Lewis, 3 Puntos la descripción por TeV. 6 Puntos Totales

- (d) Indica al menos un isómero del compuesto **3**.

Aquí hay muchas posibilidades, y la respuesta esencialmente es a todo o nada. En caso de que dibuje un isómero correctamente, otorgarle todo el puntaje. **(2 Puntos)**

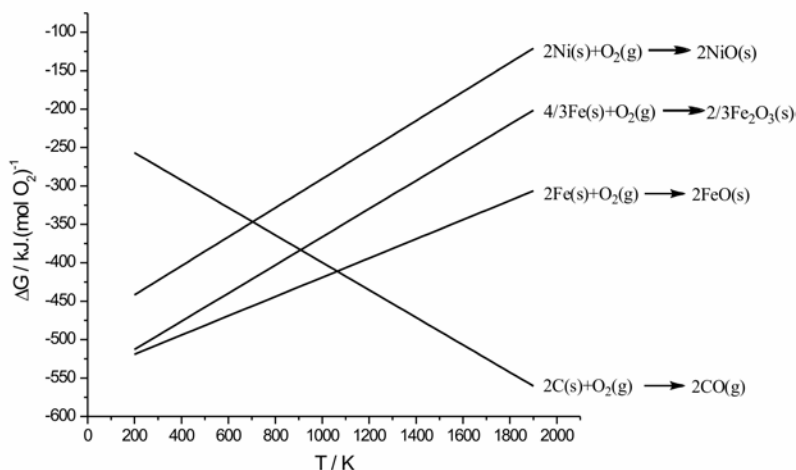
- (e) Describe la estructura electrónica del compuesto **5** empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



(1,5 Puntos Lewis + 1,5 Puntos TeV. 3 Puntos en total)

Ejercicio 3 (30 Puntos)

El diagrama que se presenta a continuación, muestra la dependencia con la temperatura de ΔG para las reacciones de formación de diferentes óxidos (en todos los casos las reacciones se describen "por mol de O_2 ").



Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y suponiendo que ΔS y ΔH no varían con la temperatura en el rango de temperaturas presentado en el diagrama, responde las siguientes preguntas

- (a) ¿Por qué la recta que describe el proceso de formación del NiO tiene pendiente positiva?

Teniendo en cuenta que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ y que tanto ΔH como ΔS no varían con la temperatura, los gráficos de ΔG vs T se presentan como rectas cuya pendiente vale $-\Delta S$ y la ordenada al origen ΔH . Para el caso de la reacción de formación del óxido de Níquel, el proceso consume moles de gases lo cual genera que el $\Delta S < 0$ y consecuentemente la pendiente de la recta sea positiva. **(5 Puntos)**

- (b) ¿Por qué, en el diagrama anterior, la recta asociada al proceso $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ posee pendiente de diferente signo respecto de los otros procesos?

La recta de CO posee pendiente de signo negativo debido a que este óxido se presenta en forma gaseosa y de ese modo del análisis de la reacción se desprende que $\Delta S > 0$, por lo que la pendiente resulta negativa. **(5 Puntos)**

- (c) Describe el proceso de reducción de NiO empleando carbón como reductor.



(3 Puntos)

- (d) Supón que tienes una muestra de NiO impurificada con Fe_2O_3 . Estima un intervalo de temperaturas en la cual podrías reducir el óxido de Níquel pero no el de Hierro. Justifica tu respuesta.

Para que el Carbón reduzca a cualquier óxido, se necesita trabajar a una temperatura tal que la recta de CO esté por debajo de la recta del óxido. De ese modo, por encima de $\sim 700K$ el NiO se reducirá, y por encima de $\sim 900K$ el Fe_2O_3 se reducirá. Finalmente, para reducir sólo NiO se debe trabajar entre 700 y 900K. **(7 puntos. 5 Puntos determinar la condición para que se produzca la reducción y 2 puntos determinar el intervalo)**

- (e) ¿Es factible reducir NiO por simple calentamiento? Esto es, producir la siguiente reacción química al subir la temperatura $NiO(s) \rightarrow Ni(s) + \frac{1}{2} O_2(g)$

En principio es factible pero a temperaturas extremadamente elevadas, ya que para que se produzca la descomposición espontánea del óxido se necesita que $\Delta G_r > 0$. Se espera que el estudiante conteste que las temperaturas necesarias serían tan altas que no se podrían alcanzar en la práctica. **(5 Puntos)**

- (f) ¿Crees que el Aluminio podría usarse como un buen reductor de óxidos (con propiedades termodinámicas similares a las del NiO) en lugar del carbón? Dato: $\Delta H^\circ_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -2550 \text{ kJ} \cdot (\text{mol O}_2)^{-1}$

Teniendo en cuenta que el óxido de Aluminio posee un ΔH°_f extremadamente negativo, es esperable que la recta asociada al Al_2O_3 se encuentre siempre por debajo de la recta de óxidos similares al NiO. Se espera que el estudiante entienda que el ΔS de todos los procesos es similar (ya que las reacciones están estandarizadas por mol de O_2) y por lo tanto un ΔH tan negativo es suficiente información para garantizar que este compuesto estará muy abajo en el diagrama.

De ese modo, el Aluminio se presenta como un excelente reductor de óxidos (y de hecho es muy usado a nivel industrial, en procesos denominados “aluminotermias”).

(5 Puntos)