



29^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA

23 DE SEPTIEMBRE DE 2019

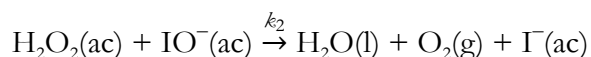
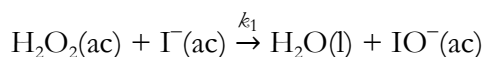
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2

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 (40 Puntos)

La descomposición del H_2O_2 en presencia de I^- procede según el siguiente mecanismo:



(a) Escribe la reacción global del proceso.



(3 Puntos Totales)

(b) ¿Qué papel juegan el yoduro y el hipoyodito en el proceso?

El Ioduro actúa como catalizador de la reacción mientras que el hipoyodito es un intermediario.

(4 Puntos Totales. 3 Puntos el I^- y 1 Puntos el IO^-)

Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para la reacción. Los resultados se presentan a continuación:

Experimento	$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{M}$	$[\text{I}^-] / \text{M}$	$v_0 / \text{M s}^{-1}$
1	0,10	0,10	$4,45 \times 10^{-3}$
2	0,15	0,10	$6,68 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$8,91 \times 10^{-3}$

(c) Determina el orden de reacción en H_2O_2 y I^- .

Aquí deben comparar velocidades iniciales de los diferentes experimentos para obtener los órdenes. Por ejemplo, a partir de los Experimentos 1 y 2 se obtiene que el orden en H_2O_2 es 1 y a partir de los experimentos 1 y 3 se obtiene un orden para I^- de 1.

(4 Puntos Totales. 2 Puntos cada orden)

- (d) Determina el valor de la constante de velocidad del proceso. Si no pudiste calcular el ítem anterior supone que la reacción es de orden 1 en ambas especies.

Empleando cualquiera de los experimentos y los órdenes obtenidos en el ítem anterior, se llega a que $k = 4,45 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

(3 Puntos Totales)

- (e) Calcula las concentraciones de H_2O_2 y I^- presentes en la solución del Experimento N° 1 luego de 20 minutos de iniciada la reacción. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, asume que la reacción es de orden 1 en ambas especies y que $k = 10^{-1} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

La reacción queda descripta según $v = k[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2]$.

En primer lugar, hay que notar que el I^- no cambia su concentración en el tiempo (es lo esperado ya que actúa como catalizador). Esto se puede ver de manera sencilla analizando rápidamente el mecanismo de reacción, para el cual es fácil ver que necesariamente $v_1 = v_2$ debido a la definición axiomática de la velocidad:

$$v = -\Delta[\text{H}_2\text{O}_2]/\Delta t = v_1$$

$$v = \Delta[\text{O}_2]/\Delta t = v_2$$

Finalmente $v = v_1 = v_2$.

Esto se traduce en que el proceso que consume I^- opera a la misma velocidad que el proceso que lo regenera por lo que se concluye que a lo largo de todo el **Experimento 1**, $[\text{I}^-] = \text{cte} = 0,1\text{M}$.

Con esto en mente, se puede reescribir la velocidad de la reacción de la siguiente manera:

$$v = k[\text{I}^-][\text{H}_2\text{O}_2] = k'[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ con } k' = k[\text{I}^-] = 4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Empleando la ecuación de la dependencia temporal de la concentración de una especie que decae con un orden 1, se obtiene el resultado buscado:



$$[H_2O_2(t)] = [H_2O_2(0)]e^{-k't} \rightarrow [H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,1M e^{-(4,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1})(20 \text{ min})}$$

$$[H_2O_2(20 \text{ min})] = 0,041M$$

(16 Puntos Totales. 8 Puntos notar que la concentración de Ioduro es 0.1M todo el experimento, y 8 puntos calcular la concentración de H_2O_2)

- (f) Resuelve el mecanismo propuesto para la reacción y verifica que sea compatible con los resultados experimentales. Con los experimentos realizados, ¿puedes determinar el valor de k_1 o k_2 ?

$$v = v_1 = v_2$$

$$v_1 = k_1[H_2O_2][I^-]$$

$$v_2 = k_2[H_2O_2][IO^-]$$

Expresando la velocidad como v_1 se obtiene el resultado final de manera directa. ¡La constante de velocidad del proceso es k_1 ! Se espera que a pesar de que el resultado es muy directo, el estudiante argumente por qué llega al mismo en términos análogos a los planteados en esta resolución.

(10 Puntos Totales. 8 Puntos resolver el mecanismo de manera justificada y 2 puntos notar que $k = k_1$)

Nota: Es (muy) probable que algún participante no note que la respuesta del ejercicio es así de directa, y busque deducir el mecanismo partiendo de v_2 y planteando, por ejemplo, la hipótesis de estado estacionario para IO^- , para llegar al mismo resultado. Es un camino intrincado, largo e innecesario... pero correcto. Otorgarle todo el puntaje (será tarea de los profes luego hacerle notar a sus estudiantes que la respuesta era de 1 renglón).

Por cierto, la “hipótesis” de EE para iodato en este caso arroja que $v_1 = v_2$, resultado obvio teniendo en cuenta la definición axiomática de velocidad. En este caso hacerle notar al estudiante que esto no es una hipótesis, es un hecho.

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 (25 Puntos)

Para las siguientes moléculas:

1	2	3	4	5
$[\text{SSNO}]^-$	ClO_3^-	3-etil-hexan-1-ol	3-etil-hexanal	CNO^-

(a) ¿Esperas que la solubilidad en agua de **3** sea mayor o menor que el del compuesto **4**?

Justifica claramente tu respuesta.

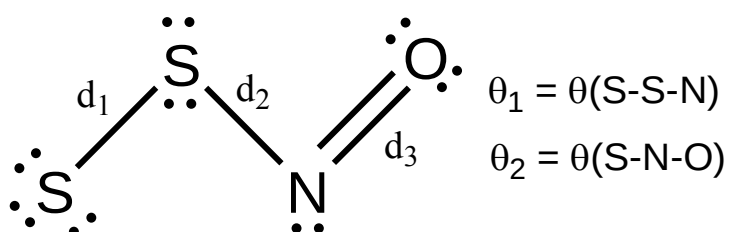
Se espera que la solubilidad del alcohol sea mayor a la del aldehído. Esto se debe a las interacciones que presentarán ambas especies con el solvente.

En ambos casos las cadenas son de tamaños similares por lo que se espera que las interacciones de tipo dispersivas sean parecidas. Las diferencias surgen al analizar los grupos funcionales específicos de cada molécula: en el caso del alcohol, el grupo $-\text{OH}$ presentará interacciones de tipo puente Hidrógeno con el solvente las cuales son fuertes y estabilizan al soluto en el agua. El grupo carbonilo del aldehído, por su parte, sólo presentará interacciones de tipo dipolo-dipolo con el solvente, que resultan más débiles.

Nota: Es posible que el estudiante plantee que el O del carbonilo puede ser aceptor de puentes de hidrógeno del agua. Aun así, se espera que estas interacciones sean menos fuertes que en el alcohol, siendo el grupo $-\text{OH}$ tanto donador como aceptor de pte H. **(3 Puntos Totales)**

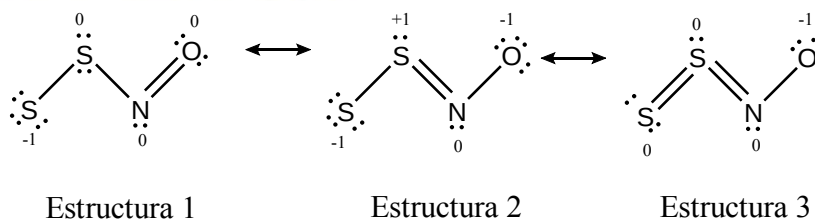
(b) Describe la estructura de la molécula **1** (pertionitrito) empleando estructuras de Lewis.

Asigna dentro de tu dibujo, las siguientes distancias de enlace y ángulos de enlace experimentales: $d_1 = 1,98 \text{ \AA}$; $d_2 = 1,67 \text{ \AA}$; $d_3 = 1,23 \text{ \AA}$; $\theta_1 = 113,4^\circ$; $\theta_2 = 119,5^\circ$.

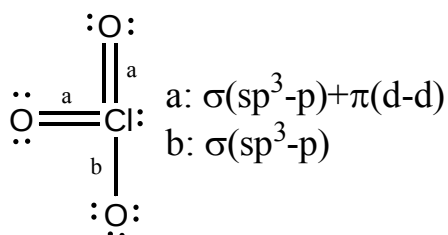


(7 Puntos Totales. 3 Puntos la estructura de Lewis y 4 Puntos la asignación de los parámetros geométricos)

Nota: Es posible plantear estructuras resonantes menos naturales para esta molécula, como las que se presentan a continuación. Si el estudiante las plantea no restar puntos. Si sólo plantea la de más arriba es suficiente.



(c) Describe la estructura electrónica del anión 2 empleando estructuras de Lewis y Teoría de Enlace de Valencia.



y resonantes

(5 Puntos Totales. 3 Puntos la Lewis (1 punto por cada resonante) + 2 Puntos TeV.)

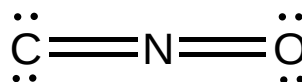
(d) Indica al menos un isómero del compuesto 4.

Este ítem tiene múltiples respuestas posibles por lo que quedará sujeto al análisis del corrector.

Cualquier compuesto que cumpla con ser isómero (la cetona por ejemplo) estará bien.

(5 Puntos Totales)

(e) Describe la estructura electrónica del compuesto 5 empleando estructuras de Lewis.



(5 Puntos Totales)

Ejercicio 3 (35 Puntos)

Para el proceso de deshidrogenación del n-butano para dar 1-buteno a 25°C:



(a) Calcula el ΔH° a partir de los siguientes datos termoquímicos: $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(C_4H_{10}) = -2878,51$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_{\text{comb}}(C_4H_8) = -2716,00$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta H^\circ_f(H_2O, l) = -285,93$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Las reacciones a plantear y sus DHs son:

Reacción	Ecuación	$\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	$C_4H_{10}(g) + 6,5O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$	-2878,51
2	$C_4H_8(g) + 6O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 4H_2O(l)$	-2716,00
3	$H_2(g) + 0,5O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285,93

La reacción de interés se puede construir a partir de las reacciones 1-3 llegando a que

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 = +123,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(15 Puntos Totales. 10 Puntos plantear correctamente las combustiones, 4 puntos sumar y restar ecuaciones de manera correcta para llegar a la ecuación deseada y 1 punto la resolución numérica)

- (b) Estima el ΔH° para la misma reacción utilizando los valores de energías de enlace proporcionados: $EE(C-C) = 346 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $EE(C-H) = 413 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $EE(C=C) = 602 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $EE(H-H) = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Para resolver este ejercicio deben analizar los tipos de enlaces que hay presentes tanto en reactivos y en productos y estimar el ΔH de la reacción como el producido por romper los enlaces de reactivos (endotérmico) y formar los de productos (exotérmicos).

Enlaces en el reactivo:

3 Enlaces C-C y 10 enlaces C-H.

Energía asociada a romper todos los enlaces = 5168 kJ.mol^{-1}

Enlaces en el producto:

2 Enlaces C-C, 8 enlaces C-H, 1 enlace C=C y 1 enlace H-H.

Energía asociada a formar todos los enlaces = $-5030 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Finalmente, $\Delta H = 5168 \text{ kJ.mol}^{-1} - 5030 \text{ kJ.mol}^{-1} = 138 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(10 Puntos Totales. 4 puntos contar enlaces correctamente en reactivos y productos, 4 puntos colocar las contribuciones energéticas con el signo correcto dependiendo de si se forman o rompen enlaces químicos en el proceso analizado, y 2 puntos la resolución numérica)

- (c) Calcula el ΔH para la misma reacción a 100°C a partir de los resultado en (a) y los siguientes datos: $C_p(C_4H_{10}) = 89,45 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(C_4H_8) = 87,78 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$; $C_p(H_2) = 29,26 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Si no pudiste calcular el ítem (a), supone que $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para la deshidrogenación del butano.

Este ejercicio requiere que el estudiante escriba la Ley de Hess modificando las temperaturas. El proceso buscado queda descripto de la siguiente manera

Reacción	Ecuación	$\Delta H / \text{kJ.mol}^{-1}$
1	$C_4H_{10}(g, 25^\circ\text{C}) \rightarrow C_4H_8(g, 25^\circ\text{C}) + H_2(g, 25^\circ\text{C})$	123,42
2	$C_4H_{10}(g, 25^\circ\text{C}) \rightarrow C_4H_{10}(g, 100^\circ\text{C})$	6,71



3	$C_4H_8(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 100^\circ C)$	6,58
4	$H_2(g, 25^\circ C) \rightarrow H_2(g, 100^\circ C)$	2,19

Los valores de ΔH para las reacciones 2-4 se calcularon empleando la ecuación $\Delta H = nC_p\Delta T$.

La reacción buscada: $C_4H_{10}(g, 25^\circ C) \rightarrow C_4H_8(g, 25^\circ C) + H_2(g, 25^\circ C)$ puede escribirse como:

$$(1) - (2) + (3) + (4)$$

$$\text{Por lo que } \Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 125,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(10 Puntos Totales. 4 Puntos plantear los calentamientos de las especies, 4 puntos sumar las ecuaciones de la forma correcta y 2 puntos la resolución numérica)

Nota: Si el estudiante plantea un ciclo termodinámico está perfecto.