

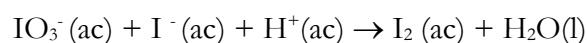


32^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
16 DE SEPTIEMBRE DE 2022
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
RESPUESTAS

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 (35 Puntos)

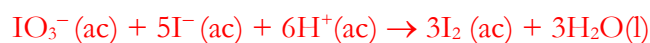
Los iones Iodato y Ioduro comproporcionan en medio ácido, como muestra la siguiente ecuación (sin balancear):



Se realizaron experimentos de velocidades iniciales para diferentes concentraciones de las especies IO_3^- , I^- y H^+ con el fin de determinar los órdenes parciales de reacción en estas especies. Los resultados se presentan a continuación, y todos los experimentos se realizaron a 25°C.

$[\text{IO}_3^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{I}^-]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$[\text{H}^+]_0 / \text{mol.L}^{-1}$	$v_0 / \text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,01	0,01	0,01	$9,56 \times 10^{-2}$
0,01	0,03	0,01	$8,60 \times 10^{-1}$
0,02	0,03	0,01	$1,72 \times 10^0$
0,01	0,01	0,02	$3,82 \times 10^{-1}$

(a) Balancea la reacción de comproporción de los iones iodato y ioduro en medio ácido.



(7 Puntos totales)

(b) Determina el orden parcial en todos los reactivos y el orden global de la reacción.

Empleando el método de las velocidades iniciales, se encuentra el orden de reacción de la siguiente manera (los subíndices i y j denotan diferentes experimentos)

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{k[\text{IO}_3^-]_i^n [\text{I}^-]_i^m [\text{H}^+]_i^p}{k[\text{IO}_3^-]_j^n [\text{I}^-]_j^m [\text{H}^+]_j^p}$$



Seleccionando de manera inteligente diferentes experimentos, para todos los casos se pueden dejar constantes las concentraciones de 2 especies y calcular de ese modo el orden respecto a la tercera. Se encuentra, de ese modo, que el orden parcial en IO_3^- es 1, en I^- es 2 y en H^+ es 2. El orden global de la reacción es 5. **(3 puntos parciales por cada orden parcial, 1 punto parcial por el orden global. 10 puntos totales)**

(c) Determina la constante de velocidad del proceso. No olvides presentar sus unidades.

Conociendo los órdenes de reacción, puedo obtener k de manera sencilla a partir de cualquier experimento. En este caso, $k = 9,56 \times 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Como el orden global de reacción es 5, la constante debe tener las unidades $\text{M}^4 \text{ s}^{-1}$ para que al ser multiplicada por M^5 la velocidad final quede con las unidades correctas ($\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$). **(6 puntos parciales por el cálculo de k , 2 puntos parciales por colocar bien las unidades. 8 puntos totales)**

(d) La reacción anterior duplica su velocidad al aumentar 10°C la temperatura. Calcula la Energía de Activación.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{RT}\right) \Rightarrow$$

$$\frac{k_{25^\circ\text{C}}}{k_{35^\circ\text{C}}} = \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{R(298\text{K})} + \frac{E_{\text{act}}}{R(308\text{K})}\right) = \exp\left(-E_{\text{act}}\left(\frac{1}{R(298\text{K})} - \frac{1}{R(308\text{K})}\right)\right)$$

$$E_{\text{act}} = \frac{\ln(1/2)}{\left(\frac{1}{R(308\text{K})} - \frac{1}{R(298\text{K})}\right)} = 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

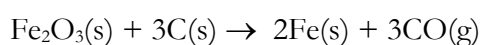
10 puntos totales

Datos y Ecuaciones:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{act}}}{RT}}$$

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El hierro metálico se extrae de la naturaleza principalmente a través del óxido Fe_2O_3 . Una forma de extraer el metal consiste en reducir dicho óxido por calentamiento en presencia de carbono según la siguiente reacción:



(a) Calcula ΔH° y ΔU° para esta reacción por mol de $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

Empiezo calculando $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$:



$$\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}} = 3\Delta H^{\circ}_f(\text{CO,g}) - \Delta H^{\circ}_f(\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{s}) = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

En la ecuación anterior, se tuvo en cuenta que las entalpías de formación de las sustancias puras en su estado alotrópico más estable valen cero. Es por eso no están agregados el C y el Fe.

Para calcular ΔU° , empleo su vínculo con ΔH° :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = 492,62 \text{ kJ.mol}^{-1} - (+3) \times (8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta U = 485,19 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos por el cálculo de ΔH , 5 puntos por el cálculo de ΔU . 10 puntos totales)

(b) La variación de entropía para la reacción es $+505,3 \text{ J/K.mol}$. ¿Podrías haber predicho el signo? Justifica tu respuesta.

La reacción procede con $\Delta S^{\circ} > 0$ debido que la misma procede con generación neta de gases. Las fases gaseosas poseen una entropía superior a las fases condensadas, con lo que $S^{\circ}_{\text{productos}} > S^{\circ}_{\text{reactivos}}$ y $\Delta S^{\circ} > 0$. **(5 puntos totales)**

(c) Calcula el ΔG° de reacción a 298 K y halla la temperatura a partir de la cual la reacción comienza a ser espontánea (considera que ΔH y ΔS no varían con la temperatura).

Primero calculo ΔG° :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298,15 \text{ K} \Delta S^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = 492,64 \text{ kJ.mol}^{-1} - (298,15 \text{ K} \times 505,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) / 1000 \text{ J.kJ}^{-1}$$

$$\Delta G^{\circ} = 341,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

(5 puntos parciales)

El ejercicio también me pide que encuentre la temperatura a partir de la cual el proceso empieza a ser espontáneo, asumiendo que H y S no varían con la temperatura. Esto se puede hallar buscando la temperatura a partir de la cual $\Delta G < 0$.

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

$$\Delta H - T\Delta S < 0$$

$$T > \Delta H / \Delta S$$

$$T > 974,9 \text{ K}$$

(10 puntos parciales por encontrar la temperatura a partir de la cual la reacción es espontánea)



(15 puntos totales)

- (d) A diferencia del Fe_2O_3 , el óxido de mercurio (HgO) posee una entalpía de formación muy baja, cercana a $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. ¿Crees que para este óxido es conveniente usar carbón para reducirlo?

El proceso asociado a la entalpía de formación del HgO es el siguiente:



El ejercicio nos pregunta sobre la posibilidad de reducir el óxido, con lo que debemos analizar es la reacción de formación invertida:



Si miramos esta ecuación, el proceso de descomposición del HgO (en O_2 y Hg) es entrópicamente favorable (la reacción procede liberando gases de manera neta). Teniendo en cuenta que $\Delta H^\circ \cong 0$, entonces $\Delta G \cong -T\Delta S < 0$, con lo que el proceso será espontáneo.

Finalmente, no es necesario emplear carbón para reducir al HgO a Hg ... este óxido descompone solo. (5 puntos totales)

Datos y Ecuaciones:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (\Delta n)RT; G = H - TS$$

$$\Delta H^\circ_f(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}) = -824,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H^\circ_f(\text{CO}, \text{g}) = -110,52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

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

Ejercicio 3 (30 Puntos)

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

- (a) 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.

Falso. El máximo corresponde al Estado de Transición o Complejo Activado, no a un intermediario. (7,5 puntos totales)

- (b) Si se estudia la descomposición térmica del PbO_2 ($\text{PbO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{PbO}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$) en un recipiente cerrado de volumen constante, $\Delta G < 0$ es un buen criterio justificar la espontaneidad del proceso.



Falso. ΔG es criterio de espontaneidad de un proceso químico siempre y cuando el mismo se lleve a cabo a temperatura y presión constante. En este caso, el proceso se lleva a cabo a volumen constante, por lo que el valor de ΔG no puede emplearse como criterio de espontaneidad. **(7,5 puntos totales)**

(c) Las pocas reacciones termomoleculares *concertadas* que se conocen, poseen energías de activación muy bajas.

Verdadero. En las reacciones termomoleculares concertadas (o sea, en las cuales el mecanismo se puede describir como un único paso fundamental que involucra la colisión de 3 especies químicas al mismo momento), el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius es un número muy pequeño (A es el factor de colisiones, y da cuenta de la probabilidad de que se produzcan colisiones efectivas que generen el producto de reacción). De ese modo, para que la reacción se produzca y sea observable, se necesita que la energía de activación de la misma sea extremadamente baja, de tal modo que se “ayude” a que la constante de velocidad sea apreciable. **(7,5 puntos totales)**

(d) Para el proceso de hidratación de iones Calcio, $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac})$, $\Delta H < 0$.

Verdadero. En el estado inicial de la reacción, los iones se encuentran en fase gaseosa, con lo que están aislados en el vacío sin ningún tipo de interacción o entorno con el que interactuar. Al ser hidratados y pasar a la solución, los mismos interactúan con el solvente. Estas interacciones son de varios tipos, pero se destacan las interacciones Ion-Dipolo, que son extremadamente fuertes (del orden de los cientos de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). De ese modo, el proceso necesariamente será exotérmico, ya que el producto de la reacción está estabilizado por la presencia de interacciones intermoleculares. **(7,5 puntos totales)**