



35^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
10 DE SEPTIEMBRE DE 2025
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
RESPUESTAS

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.

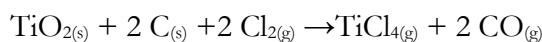
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

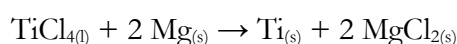
El titanio es un metal sumamente resistente y ampliamente utilizado a escala industrial. No obstante, su obtención ha sido uno de los mayores retos encontrados por la humanidad. A diferencia de otros metales, la reducción de sus óxidos con carbono no es viable. Actualmente, la obtención del Ti se realiza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

Este proceso parte del mineral rutilo conformado por TiO_2 , y consta de **dos etapas**:

- El $\text{TiO}_{2(s)}$ es convertido en $\text{TiCl}_{4(g)}$ a 800°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**):



- (a) Calcule el $\Delta_r H^\circ$ para las **reacciones 1 y 2**.

Para la reacción 1:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(g)}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{rutilo})$$

$$\Delta_r H^\circ = -763 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \cdot (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-945 \text{ kJ mol}^{-1}) = -39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para la reacción 2:

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{MgCl}_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(l)})$$

Debe considerarse que entre los datos suministrados, se especifica la entalpía de formación del TiCl_4 en estado gaseoso y no líquido, por lo que debe calcularse la entalpía de formación para este último.

$$\Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(l)}) = \Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(g)}) - \Delta_{\text{vap}} H^\circ (\text{TiCl}_4)$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(l)}) = -763 \text{ kJ mol}^{-1} - 41 \text{ kJ mol}^{-1} = -804 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{MgCl}_{2(s)}) - \Delta_f H^\circ (\text{TiCl}_{4(l)})$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-641,8 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-804 \text{ kJ mol}^{-1}) = -479,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(4 puntos parciales por cada cálculo de $\Delta_r H^\circ$ correcto. En el caso de usar $\Delta_f H^\circ$ (anatasa), penalizar con 2 puntos. Si emplea para la reacción 2 el $\Delta_f H^\circ$ (TiCl₄, gaseoso) y no $\Delta_f H^\circ$ (TiCl₄, líquido), penalizar nuevamente con 2 puntos)

8 puntos totales.

(b) Determine el ΔH° global del proceso por mol de $\text{TiO}_{2(s)}$ convertido a $\text{Ti}_{(s)}$.

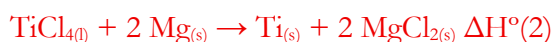
La reacción global del proceso por mol de $\text{TiO}_{2(s)}$ resulta ser:



$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{MgCl}_{2(s)}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{CO}_{(g)}) - \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s)}, \text{rutilo})$$

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-641,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 2 \cdot (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-945 \text{ kJ mol}^{-1}) = -559,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

También es válido calcularlo como la suma de las variaciones de entalpía de la reacción 1 y 2, considerando el cambio de fase.



$$\Delta_r H^\circ = \Delta H^\circ(1) + (-1) \cdot \Delta H^\circ(\text{vap}) + \Delta H^\circ(2)$$

$$\Delta_r H^\circ = -39 \text{ kJ mol}^{-1} + (-1) \cdot 41 \text{ kJ mol}^{-1} + (-479,6 \text{ kJ mol}^{-1}) = -559,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(En el caso de que nuevamente no haya considerado el cambio de fase del TiCl₄, no volver a penalizar si en el ítem previo ya fueron restados los puntos correspondientes).

6 puntos totales.

(c) ¿Cómo esperas que sea el signo de $\Delta_r S^\circ$ a 800°C para la reacción 1? Justifica brevemente.

La reacción 1 a 800°C presenta un $\Delta n_{\text{gas}} = +1$. Dado que la generación neta de moles gaseosos implica un mayor desorden en el sistema, se espera que $\Delta_r S^\circ > 0$.

5 puntos totales.

- (d) ¿Por qué crees que el TiO_2 se presenta como un sólido a 800°C , mientras que el TiCl_4 resulta ser un gas? Justifica brevemente.

El ión Ti^{4+} es una especie altamente polarizante debido a su alta relación q/r . Por otro lado, el ión Cl^- resulta ser un anión polarizable debido a su gran tamaño, mientras que el ión O^{2-} lo es mucho menos dado su pequeño radio iónico. En consecuencia, la unión Ti-Cl presentará un alto grado de covalencia, derivando en que el TiCl_4 sea una especie molecular. Por otro lado, el Ti^{4+} no logra polarizar en gran medida la nube electrónica del ión O^{2-} , por lo que la unión Ti-O posee un mayor grado de carácter iónico. Dado que para llevar a estado gaseoso al TiCl_4 deben superarse interacciones intermoleculares del tipo Van Der Waals mucho más débiles que las interacciones carga-carga presentes en un compuesto iónico como el TiO_2 , este último resulta ser un sólido a alta temperatura, mientras que el primero es un gas.

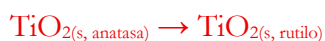
(Penalizar con 3 puntos si el estudiante explicita la diferencia del tipo de interacciones entre ambas especies, pero no analiza el origen del tipo de unión química presente en cada caso. De igual manera, penalizar con 3 puntos si el estudiante determina la diferencia de unión química entre ambas especies, pero no analiza el tipo de interacciones intermoleculares presentes).

7 puntos totales.

El TiO_2 presenta *polimorfismo*. Esto significa que el 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 TiO_2 , es la forma más estable a temperatura ambiente. No obstante, mediante calentamiento es posible transformarla en rutilo.

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

El proceso bajo estudio resulta ser:



Para que el mismo resulte ser espontáneo, se requiere $\Delta_r G < 0$.

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S < 0.$$

$$\Delta_r H = \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s), \text{ rutilo}}) - \Delta_f H^\circ (\text{TiO}_{2(s), \text{ anatasa}})$$

$$\Delta_r H = -945 \text{ kJ mol}^{-1} - (-954 \text{ kJ mol}^{-1}) = 9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S = S^\circ (\text{TiO}_{2(s), \text{ rutilo}}) - S^\circ (\text{TiO}_{2(s), \text{ anatasa}})$$

$$\Delta_r S = 50,62 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 33,83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 16,79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$T > \Delta_r H / \Delta_r S$$

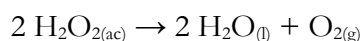
$$T > 9 \text{ kJ mol}^{-1} / 16,79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 536 \text{ K}$$

(2 puntos parciales por cálculo de $\Delta_r H^\circ$. 2 puntos parciales por cálculo de $\Delta_r S^\circ$. 3 puntos parciales por establecimiento de condición de espontaneidad $\Delta_r G < 0$. 2 puntos parciales por cálculo de temperatura.)

9 puntos totales.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El peróxido de hidrógeno se descompone espontáneamente según:



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

Se llevó a cabo un estudio cinético de este proceso en presencia de I^- . Para ello, se realizaron distintos experimentos a 298 K con concentración de 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

(a) Determine los órdenes de reacción para el I^- y el H_2O_2 y escriba la ley de velocidad experimental.

La ley de velocidad del proceso puede ser escrita simbólicamente como:

$$v = k \cdot [\text{I}^-]^m [\text{H}_2\text{O}_2]^n$$

dado que el I^- es un catalizador, su concentración no varía a lo largo del proceso y puede plantearse una constante de pseudo-orden k' .

$$k' = k \cdot [\text{I}^-]^m$$

Por lo que la ley de velocidad quedaría expresada como:

$$v = k' \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^n$$

Una inspección en ambos experimentos muestra que los tiempos de vida media $t_{1/2}$ no dependen de la concentración de H_2O_2 . Esto es congruente a que el orden para el H_2O_2 resulte ser igual a 1. En el experimento 1 se observa que $t_{1/2}$ es aprox. 20s, mientras que para el experimento 2 es igual a 40s.

Aplicando la definición de $t_{1/2}$ para una reacción de orden 1 se tiene que:

$$t_{1/2} = \ln(2) / ak'$$

$$k' = \ln(2) / t_{1/2} \cdot a$$

Para el exp.1, $k'_1 = 0,0173 \text{ s}^{-1}$; mientras que para el exp.2, $k'_2 = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Realizando el cociente entre ambas k' y aplicando logaritmos, se llega a que

$$\text{Log}(k'_1 / k'_2) = m \cdot \text{Log}([I]_1 / [I]_2)$$

$$m = \text{Log}(k'_1 / k'_2) / \text{Log}([I]_1 / [I]_2)$$

$$m = \text{Log}(2) / \text{Log}(2) = 1$$

En consecuencia, $n = 1$ y $m = 1$, por lo que la ley de velocidad experimental resulta ser:

$$v = k \cdot [I][\text{H}_2\text{O}_2]$$

(3 puntos parciales por plantear condición de pseudo-orden. 4 puntos parciales por cálculo de orden del H_2O_2 . 4 puntos parciales por cálculo de orden del I . 3 puntos parciales por escritura de la ley experimental de velocidad.)

14 puntos totales.

(b) Determine el valor de la constante de velocidad a 298 K.

A partir de cualquiera de los dos experimentos:

$$k = k' / [I]$$

$$k = 0,0173 \text{ s}^{-1} / 0,1\text{M} = 8,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} / 0,05\text{M} = 0,173 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

(Penalizar con 2 puntos si las unidades de la constante de velocidad no son correctas o congruentes)

5 puntos totales.

(c) En un tercer experimento, empleando las mismas concentraciones iniciales de H_2O_2 e 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.

Un incremento del 50% en la velocidad bajo mismas concentraciones de reactivo implica que la k debe ser quien sufrió tal aumento. En consecuencia:

$$k_{315K} = 1,5 \cdot k_{298K}$$

Utilizando la Ecuación de Arrhenius

$$k_{315K} / k_{298K} = A \cdot \exp(-E_a / R \cdot 315 K) / A \cdot \exp(-E_a / R \cdot 298 K) = 1,5$$

$$1,5 = \exp(-E_a / R \cdot (1/315K - 1/298K))$$

$$\ln(1,5) = -E_a / R \cdot (1/315K - 1/298K)$$

$$E_a = -\ln(1,5) \cdot R / (1 / 315 K - 1/298K)$$

$$E_a = -\ln(1,5) \cdot 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} / (1/315K - 1/298K) = 18614 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(3 puntos parciales por plantear que la constante a 315K es 1,5 veces la k a 298K. 5 puntos parciales por el resto del cálculo)

8 puntos totales.

El H_2O_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 I^- , acelera su descomposición de una manera sumamente eficaz.

- (d) Determine la concentración de peroxidasa requerida para lograr que la velocidad de descomposición de H_2O_2 sea igual a la obtenida por una solución 0,1M de I^- . Suponé que ambas reacciones de descomposición presentan el mismo orden de reacción en H_2O_2 y en el catalizador.

Datos: La constante cinética para la descomposición del H_2O_2 catalizado por peroxidasa (k_{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_{ioduro}) vale $1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Si para ambos procesos, la forma funcional de la ley de velocidad resulta ser la misma:

$$V_{\text{ioduro}} = V_{\text{perox}}$$

$$k_{\text{ioduro}} \cdot [\text{I}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = k_{\text{perox}} \cdot [\text{perox}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$k_{\text{ioduro}} \cdot [\text{I}^-] = k_{\text{perox}} \cdot [\text{perox}]$$

$$[\text{perox}] = k_{\text{ioduro}} \cdot [\text{I}^-] / k_{\text{perox}}$$

$$[\text{perox}] = 0,173 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,1\text{M} / 1100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 1,57 \cdot 10^{-5} \text{ M} \text{ (} 9,09 \cdot 10^{-5} \text{ M si emplea el dato suministrado en el problema)}$$

(3 puntos parciales por plantear igualdad de velocidades. 5 puntos parciales por el resto del cálculo.)

8 puntos totales.

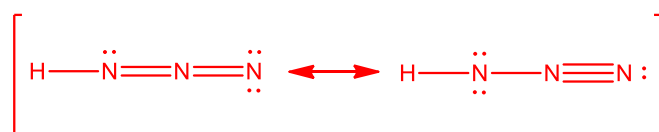
Ejercicio 3 (30 Puntos)

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

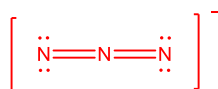
- (a) En el ácido hidrazoico HN_3 , se observan dos distancias de enlace N-N distintas, mientras que en su base conjugada, la azida N_3^- , todas las longitudes de enlace N-N son iguales.

Observando las estructuras de Lewis de ambas especies:

HN_3



N_3^-

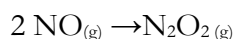


Se puede observar que para el HN_3 , uno de los enlaces N-N presenta carácter tanto de simple como doble enlace, mientras que el otro resulta ser una combinación entre un doble y un triple enlace, generando que haya dos longitudes de enlace N-N distintos. En la N_3^- en cambio, ambos enlaces son equivalentes, por lo que existe una única longitud de enlace N-N.

(penalizar con 3 puntos si no describe cada especie con sus estructuras de Lewis.)

6 puntos totales.

- (b) Para la reacción de dimerización del NO:



El $\Delta_r H$ es < 0 .

La especie NO presenta un electrón no apareado en su estructura.

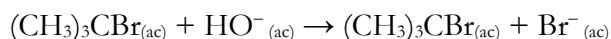


Durante la reacción de dimerización, dicho electrón se aparea con el otro electrón no apareado de otra molécula de NO dando lugar a la formación de un nuevo enlace N-N. Este nuevo enlace se genera sin la previa ruptura de ningún otro enlace químico. Dado que la formación de enlaces siempre es exotérmica, esto conlleva a que la reacción global sea exotérmica.

(En este caso no penalizar si el estudiante no escribe la estructura de Lewis del NO.)

6 puntos totales.

(c) Para la reacción



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

La reacción planteada no puede ser concertada, es decir ocurrir en un único paso elemental, ya que, de ser así, la ley de velocidad correspondería a $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}][\text{OH}^-]$, dado que, para procesos elementales, el orden de reacción coincide con la molecularidad del proceso. En este caso, hay una dependencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de HO^- , siendo contradictorio con la evidencia experimental. En consecuencia, la reacción debe proceder por un mecanismo no concertado.

6 puntos totales.

(d) La energía de ionización del N es mayor que la del C.

El N presenta un mayor número de protones en su núcleo por lo que, a igual número de electrones internos y en consecuencia igual efecto pantalla, la carga nuclear efectiva que ejerce sobre sus electrones externos es mayor que en el C. En consecuencia, a la hora de extraer un electrón de cada átomo, en el N los e^- están sometidos a una mayor fuerza electrostática atractiva que en el C, por lo que su energía de ionización resulta ser mayor.

6 puntos totales.

(a) La presión de vapor a 20°C del etanoato de metilo es mayor que la de su isómero, el ácido propanoico.

El etanoato de metilo resulta ser una molécula polar incapaz de establecer puentes hidrógenos entre sus moléculas vecinas, por lo que sus interacciones intermoleculares se restringen a las del tipo dispersivas y dipolo-dipolo. En el caso del ácido propanoico, en cambio, al tratarse de un ácido carboxílico presenta en su estructura un H unido a un O, por lo que puede además de interaccionar por vía dipolo-dipolo e interacciones dispersivas, establecer puentes de H. Esto conlleva a que las interacciones entre moléculas



de ácido propanoico sean más intensas que en el etanoato de metilo y derive en una menor tendencia a evaporarse, ergo una menor presión de vapor.

6 puntos totales.

ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTARTE ÚTILES

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

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

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