



Instrucciones

- Utilizá tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que necesites. Considerá **una cifra decimal** para las masas atómicas y moleculares.
- No olvides indicar los **estados de agregación** de los compuestos en todas tus ecuaciones químicas.
- En los ejercicios que así lo requieran, utilizá los **recuadros** proporcionados para mostrar tus cálculos y/o razonamientos. **No escribas en lápiz y no escribas fuera de los recuadros**. Tenés hojas borrador a tu disposición.
- Utilizá los valores de las constantes universales, equivalencias, y ecuaciones proporcionadas a continuación:

Constantes, Equivalencias y Ecuaciones que pueden resultarte de utilidad

Constantes y Equivalencias	Ecuaciones
$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$\delta = m \times V^{-1}$ (definición de densidad)
$R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$p \times V = n \times R \times T$ (gases ideales)
$0^\circ\text{C} \equiv 273,15 \text{ K}$	$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots$ (Ley de Dalton)
$1 \text{ atm} \equiv 760 \text{ Torr} \equiv 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 1,013 \text{ bar}$	$p_i = p_T \times X_i$ (presión parcial del gas i)
$1 \text{ F} = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$X_i = n_i \times (n_{\text{totales}})^{-1}$ (fracción molar de i)
$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$	$Q = n \times C_p \times \Delta T$ (calor de cambios de temperatura)
$1 \text{ hora} \equiv 3600 \text{ s}; 1 \text{ día} \equiv 24 \text{ horas}; 1 \text{ año} \equiv 365 \text{ días}$	$Q = n \times \Delta H_{\text{molar}}$ (calor de cambios de fase o reacción)
$1 \text{ m}^3 \equiv 1000 \text{ L}; 1 \text{ cm}^3 \equiv 1 \text{ mL}$	$\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ productos}] -$ $\text{suma} [(n \times \Delta H_{\text{formación}}) \text{ reactivos}]$ $\Delta H_{\text{reacción}} = \text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ reactivos}] -$ $\text{suma} [(Energías \text{ enlace}) \text{ productos}]$
	$q = i \times t$ (carga eléctrica)
	$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
	$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (a 25°C)

El examen es extenso y tiene muchas preguntas; ¡no desesperes! El objetivo es que respondas la mayor cantidad de preguntas que puedas. Los distintos ítems no están relacionados entre sí. Si una pregunta no te sale, no te detengas demasiado tiempo en ella; **continúa con la siguiente**, y podés volver a intentarlo más tarde. No te intimides si encontrás compuestos químicos “extraños” o temas desconocidos. El examen te irá guiando en el aprendizaje de los conceptos nuevos. Tenés las herramientas para pensar estas preguntas. Confía en el trabajo que hiciste para llegar hasta acá. **¡La química es una sola!**

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



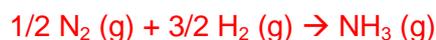
Ejercicio 1: El proceso Haber-Bosch (25 puntos) 57 Marcas

El amoníaco (NH_3) es uno de los productos químicos más importantes a nivel industrial. En la actualidad, se producen en todo el mundo aproximadamente 200 millones de toneladas por año de este compuesto. Los métodos empleados hoy en día se basan en el **proceso Haber-Bosch**, desarrollado a comienzos del siglo 20 por los químicos alemanes Fritz Haber y Carl Bosch (ambos ganadores del Premio Nobel, en 1918 y en 1931, respectivamente).

Este desarrollo significó un antes y un después en la historia de la humanidad, debido al rol clave que desempeñan los compuestos derivados del NH_3 como fertilizantes. A menudo se le asigna al proceso Haber-Bosch un papel central en la explosión demográfica que tuvo lugar en el siglo XX, llevando la población mundial desde 1,5 mil millones a principios de siglo, hasta casi 8,0 mil millones en la actualidad. Hoy en día, los fertilizantes que provienen de este proceso se utilizan para sostener la alimentación de aproximadamente el 50 % de la población mundial.

Pese a que su implementación práctica está llena de desafíos, en su concepción el proceso es muy sencillo, ya que consiste en la **reacción directa entre los gases H_2 y N_2 para generar NH_3 gaseoso**.

a) **Escribir la ecuación química** que representa la reacción de formación del NH_3 . No olvides incluir los estados de agregación. **6 Marcas**



b) **Indicar los estados de oxidación** de los elementos en los siguientes compuestos. No olvides incluir el signo: **2 Marcas cada uno; 8 Marcas totales**

N en el N_2:	0	N en el NH_3:	-3
H en el H_2:	0	H en el NH_3:	+1

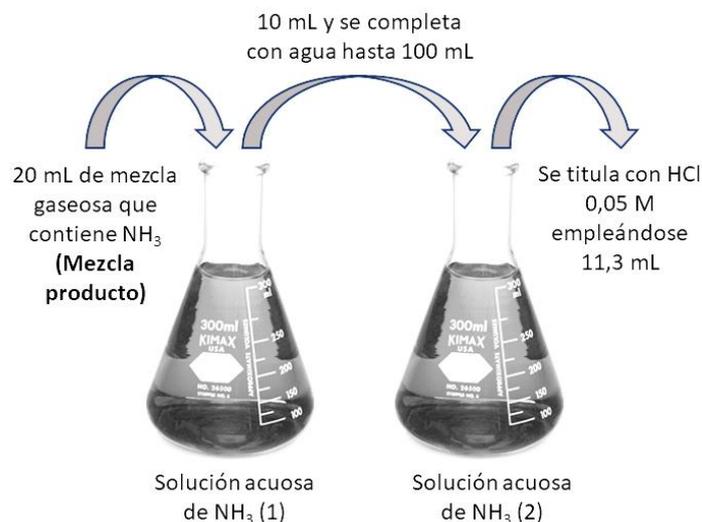
La mezcla gaseosa que se utiliza para llevar a cabo esta reacción (**mezcla reactiva**) contiene H_2 , N_2 , y otros gases inertes que no participan de la reacción química. El proceso químico ocurre a 200 atm y 400 °C en presencia de hierro pulverizado, obteniéndose como producto una mezcla gaseosa que contiene NH_3 junto con los sobrantes de los otros gases (**mezcla producto**).

Una vez concluida la reacción, se desea determinar su rendimiento. Para ello, se burbujearon 20 mL de la **mezcla producto** en agua, disolviéndose la totalidad del NH_3 , obteniéndose 100 mL de la **solución 1**. Se tomaron 10 mL de la **solución 1** y se diluyeron hasta 100 mL, obteniéndose la **solución 2**. Finalmente, se determinó el contenido de NH_3 en la **solución 2** mediante una titulación ácido base,

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



utilizando una solución acuosa de HCl 0,05 M. Se consumieron 11,3 mL de la solución de HCl hasta completar la titulación. El siguiente esquema resume el procedimiento implementado:



c) **Escribir una ecuación química** que represente la reacción que tiene lugar durante la titulación de NH₃ con HCl en solución acuosa. No olvides incluir los estados de agregación. **8 Marcas**



d) **Determinar cuántos moles** de NH₃ había en la **solución 2**. No debes mostrar tu razonamiento en este ítem. Indicá solamente tu respuesta en el recuadro. **5 Marcas**

Cantidad de moles de NH₃ en la solución 2: $0,05 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0113 \text{ L} = 5,65 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Debido a que la reacción tiene asociado un cambio en la cantidad de moles de gas (es decir, la cantidad de moles totales de producto es distinta a la cantidad de moles totales de reactivo), en condiciones de presión y temperatura constante los productos no ocupan el mismo volumen que los reactivos. Los **20 mL de mezcla producto** burbujeados en la **solución 1** provienen de **21,6 mL de mezcla reactiva**, cuya composición en moles es: 74,7 % H₂, 24,3 % N₂, y 1,0 % de gases inertes que no participan de la reacción química.

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



e) **Calcular la cantidad de moles** totales y de cada uno de los tres gases presentes en los **21,6 mL de mezcla reactiva**, recordando que todo el proceso ocurre a 200 atm y 400 °C. No debés mostrar tu razonamiento en este ítem. Indicá solamente tu respuesta en el recuadro. **11 Marcas totales**

Cantidad de moles de gas totales en la mezcla reactiva:

$$(200 \text{ atm} \times 0,0216 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 673,15 \text{ K}) = 0,0783 \text{ mol} \quad 5 \text{ Marcas}$$

Cantidad de moles de H₂ en la mezcla reactiva: $0,747 \times 0,0783 \text{ mol} = 0,0585 \text{ mol} \quad 2 \text{ Marcas}$

Cantidad de moles de N₂ en la mezcla reactiva: $0,243 \times 0,0783 \text{ mol} = 0,0190 \text{ mol} \quad 2 \text{ Marcas}$

Cantidad de moles de gases inertes en la mezcla reactiva: $0,01 \times 0,0783 \text{ mol} = 7,83 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad 2 \text{ Marcas}$

f) **Calcular el rendimiento** de la reacción de obtención de NH₃ utilizada en el proceso Haber-Bosch. Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá que había 4×10^{-4} mol de NH₃ en la **solución 2**. Si no pudiste resolver el ítem (e), considerá que en la **mezcla reactiva** había 0,0413 mol de H₂, 0,0135 mol de N₂, y $5,54 \times 10^{-4}$ mol de gases inertes. **19 Marcas totales**

Reactivo limitante: N₂ (0,019 mol o 0,0135 mol) 6 Marcas

Cantidad esperada de NH₃: $2 \times (0,019 \text{ mol o } 0,0135 \text{ mol}) = 0,038 \text{ mol o } 0,027 \text{ mol} \quad 3 \text{ Marcas}$

Cantidad obtenida de NH₃ (proviene de una dilución 1:10) = $5,65 \times 10^{-3} \text{ mol o } 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$
6 Marcas

Rendimiento: **4 Marcas**

$$(5,65 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,038 \text{ mol}) \times 100 = 14,87 \% \text{ (si calcularon todo ellos)}$$

$$(4 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,038 \text{ mol}) \times 100 = 10,53 \% \text{ (si usan el dato de cantidad de NH}_3 \text{ obtenida)}$$

$$(5,65 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,027 \text{ mol}) \times 100 = 20,93 \% \text{ (si usan el dato de cantidad de N}_2 \text{ en la mezcla)}$$

$$(4 \times 10^{-3} \text{ mol} / 0,027 \text{ mol}) \times 100 = 14,81 \% \text{ (si usan los dos datos del enunciado)}$$

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Rendimiento: _____ %

Debido a que el rendimiento de la reacción en estas condiciones es muy bajo, la mezcla producto se enfría, condensando el NH_3 y separándolo en forma de líquido, mientras que el H_2 y el N_2 permanecen en fase gaseosa, y son inyectados nuevamente en el reactor.

Ejercicio 2: Las materias primas (25 puntos) 97 Marcas

Examinaremos a continuación el origen de los gases H_2 y N_2 , que son las materias primas para el proceso Haber-Bosch. En principio el N_2 no resulta problemático, dado que se encuentra en el aire en un 78 % aproximadamente; sin embargo, no hay H_2 en la atmósfera terrestre.

Existen numerosos métodos para obtener H_2 a escala industrial. Estos se clasifican, según su impacto ambiental, en “hidrógeno gris” (derivado de combustibles fósiles, como el gas natural, que por lo tanto generan CO_2 que se libera a la atmósfera y contribuye al calentamiento global), “hidrógeno azul” (similar al anterior, pero luego de su obtención se captura y almacena el CO_2 generado), e “hidrógeno verde” (obtenido mediante métodos que no generan CO_2).

El “hidrógeno verde” se obtiene típicamente mediante la electrólisis del agua. Este proceso genera solamente O_2 como producto adicional. Al no liberar CO_2 a la atmósfera, los métodos electrolíticos se consideran una forma “limpia” de obtener H_2 .

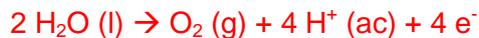
a) **Escribir las hemirreacciones** de oxidación y de reducción para la electrólisis del agua, junto con la ecuación que representa la **reacción global**. No olvides incluir los estados de agregación. **Indicar qué gas** se libera en el cátodo y qué gas se libera en el ánodo. **20 Marcas totales**

(Recuadro en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Hemirreacción de oxidación: 6 Marcas



Hemirreacción de reducción: 6 Marcas

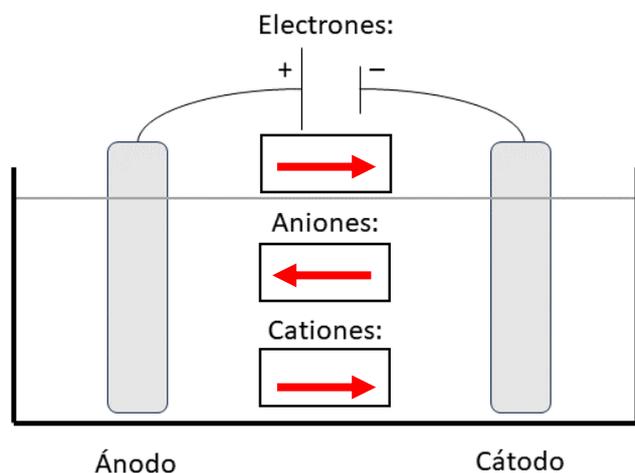


Ecuación global: 4 Marcas



Gas que se libera en el cátodo: H_2 2 Marcas Gas que se libera en el ánodo: O_2 2 Marcas

Cuando se aplica un campo eléctrico a un sistema (por ejemplo, al enchufar un dispositivo electrónico) se fuerza a las especies portadoras de carga a moverse. En una celda electrolítica, los aniones y los cationes se desplazan en la solución hacia los electrodos de signo opuesto a su carga, mientras que los electrones transportan carga por el circuito externo. En la siguiente figura se presenta un esquema de una celda utilizada para llevar a cabo la electrólisis del agua:



b) Indicar con una flecha en la figura de la izquierda en qué sentido circulan los electrones por el circuito externo, y en qué sentido se desplazan tanto los aniones como los cationes dentro de la solución.

3 Marcas cada una; 9 Marcas totales



Existen numerosos diseños industriales que permiten llevar a cabo esta reacción de manera económicamente rentable. El método más empleado es la “Electrólisis del Agua Alcalina” (AEC, por sus siglas en inglés), que utiliza como electrolito una solución acuosa de hidróxido de potasio. En la fotografía se muestra un reactor típico utilizado para este proceso.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



c) En la industria se utiliza la unidad de energía denominada “kilo watt - hora” ($\text{kW} \times \text{h}$). **Calcular el costo** de la electricidad necesaria para producir 1 kg de H_2 , tomando como referencia el costo promedio de la energía eléctrica para la producción de H_2 en USA (0,06 dólares por cada $1 \text{ kW} \times \text{h}$). Considerar que la **entalpía de formación del agua** es $-285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dato: $1 \text{ kW} \times \text{h} \equiv 3600 \text{ kJ}$.

12 Marcas totales

Reacción de formación del agua: $\text{H}_2 (\text{g}) + 1/2 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \quad \Delta H = -285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$

1 kg $\text{H}_2 \equiv 500 \text{ mol}$ 2 Marcas

1 mol de H_2 requiere 285,8 kJ de energía \rightarrow 2 Marcas

500 mol de H_2 requieren 142900 kJ de energía 3 Marcas

Esto equivale a 39,69 $\text{kW} \times \text{h}$ 3 Marcas

Esto cuesta 2,38 dólares 2 Marcas

Costo de la electricidad necesaria para producir 1 kg de H_2 : _____ 2,38 _____ dólares

Los procesos industriales presentan muchas diferencias con respecto a los procesos de laboratorio. Con respecto a su escala, mientras que una pequeña electrólisis de laboratorio opera a corrientes de 0,1 - 1,0 A, un proceso industrial emplea corrientes mucho mayores, dado que la inmensa cantidad de materia prima que es necesario procesar requiere de la circulación de muchos más electrones por unidad de tiempo.

d) Sabiendo que un reactor típico genera por hora alrededor de 420 m^3 de H_2 medidos en CNPT ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 273,15 \text{ K}$), **calcular la intensidad de corriente** necesaria para suplir la demanda de electrones del proceso. Si no pudiste resolver el ítem (a), considerará que por cada mol de H_2 que se genera circulan por la celda electrolítica 2 moles de electrones. **16 Marcas totales**

$(1 \text{ atm} \times 420000 \text{ L}) / (0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273,15 \text{ K}) = 18751,42 \text{ mol H}_2 \text{ h}^{-1}$ 4 Marcas

$18751,42 \text{ mol H}_2 \text{ h}^{-1} \equiv 37502,84 \text{ mol e}^- \text{ h}^{-1}$ 3 Marcas

$37502,84 \text{ mol e}^- \text{ h}^{-1} \equiv 3,618 \times 10^9 \text{ C h}^{-1}$ 4 Marcas

$3,618 \times 10^9 \text{ C h}^{-1} \equiv 1,005 \times 10^6 \text{ A}$ 5 Marcas

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Intensidad de corriente necesaria: **$1,005 \times 10^6$** ampere

La corriente es esencialmente un movimiento de cargas, ya sea aniones, cationes, o electrones. La **conductividad** es una propiedad de los iones en solución acuosa que está relacionada con su capacidad de conducir la corriente. Esta propiedad depende de la movilidad de los iones, la cual a su vez depende, entre otros factores, de su carga y de su radio iónico. Por ejemplo, entre los siguientes iones, el Mg^{2+} presenta la mayor conductividad en solución acuosa, dado que su carga es 2, mientras que para los otros iones la carga es 1 (ya sea positiva o negativa):

Ion	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Cl^-
Conductividad ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	50,11	73,5	106,12	76,31

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



e) Utilizando tu tabla periódica, **ordenar los iones** indicados en la tabla anterior de acuerdo con su radio iónico. **4 Marcas por cada par de iones ordenado correctamente; 12 Marcas totales**

Menor radio iónico	→		Mayor radio iónico
Mg²⁺	Na⁺	K⁺	Cl⁻

Los datos de radios iónicos de los iones se obtienen típicamente a partir de mediciones realizadas en sólidos iónicos, en los cuales hay interacciones directas entre los distintos iones. Sin embargo, cuando se encuentran en solución acuosa, los iones interactúan principalmente con las moléculas de agua, mediante interacciones denominadas “ion - dipolo”.

f) Considerando la estructura de la molécula de agua, **marcar con una X** la/s opción/es que consideres correcta/s referidas a las **interacciones atractivas** ion - molécula de agua: **12 Marcas totales**

Los aniones interactúan predominantemente con el átomo de oxígeno del agua.	
Los aniones interactúan predominantemente con los átomos de hidrógeno del agua.	X
Los cationes interactúan predominantemente con el átomo de oxígeno del agua.	X
Los cationes interactúan predominantemente con los átomos de hidrógeno del agua.	
Dado que la molécula de agua es polar, tanto los aniones como los cationes interactúan de manera indistinta con el átomo de oxígeno o con los átomos de hidrógeno del agua.	
Dado que la molécula de agua es no polar, tanto los aniones como los cationes interactúan de manera indistinta con el átomo de oxígeno o con los átomos de hidrógeno del agua.	

6 Marcas cada respuesta correcta; Si marcan 2 opciones inconsistentes, esas se anulan entre sí

La intensidad de la interacción ion - molécula de agua está dada por la **densidad de carga** de los iones. Este concepto se refiere a qué tan “concentrada” se encuentra su carga. Los iones más pequeños y cargados presentan mayor densidad de carga, por lo que atraen a las moléculas de agua con mayor intensidad. Por el contrario, los iones más grandes y menos cargados presentan menor densidad de carga, e interactúan con las moléculas de agua más débilmente. Una manera de estimar la densidad de carga de un ion es calculando el **cociente q/r** , donde “q” es su carga y “r” su radio.

g) **Ordenar los siguientes iones** de acuerdo con su capacidad de atraer a las moléculas de agua:

4 Marcas por cada par de iones ordenado correctamente; 16 Marcas totales

Ion	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻
Radio ion “desnudo” (Å)	0,95	1,00	0,72	2,90	2,85

(Recuadro en la página siguiente)

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Menor atracción	—————→			Mayor atracción
ClO_4^- (0,35)	SO_4^{2-} (0,69)	Na^+ (1,05)	Ca^{2+} (2,00)	Mg^{2+} (2,78)

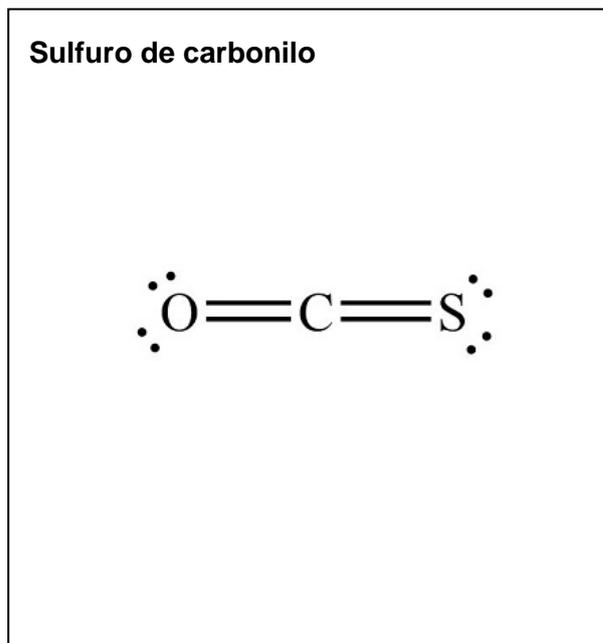
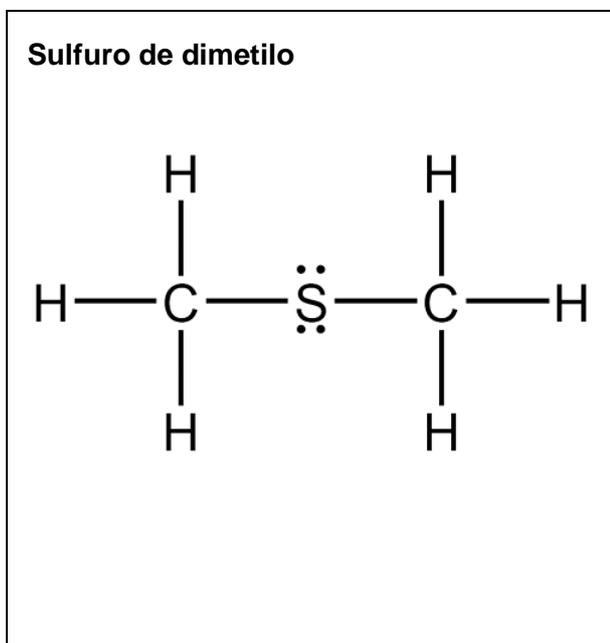
Esta interacción es tan intensa que, a los fines prácticos, los iones en solución acuosa no se encuentran “desnudos” como en los sólidos iónicos. Por el contrario, se presentan **hidratados**, es decir, rodeados de un determinado número de moléculas de agua fuertemente unidas.

Ejercicio 3: *El tratamiento de las materias primas (20 puntos) 62 Marcas*

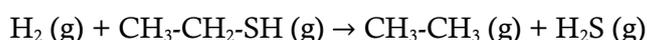
Si bien la producción de “hidrógeno verde” se encuentra en aumento por motivos ambientales, en la actualidad más del 95 % del H_2 producido a nivel mundial es “hidrógeno gris”, debido a que su costo promedio es alrededor de 1,5 dólares por cada 1 kg de H_2 , lo que lo hace mucho más económico.

El primer paso en la obtención de H_2 a partir de gas natural consiste en la desulfuración de la materia prima. El gas natural contiene cantidades importantes de azufre en forma de distintos compuestos. Este azufre resulta muy dañino para algunos materiales utilizados en distintas etapas del proceso Haber-Bosch, por lo que debe eliminarse. El azufre se encuentra en forma de compuestos como el sulfuro de dimetilo, el sulfuro de carbonilo, y el etil-mercaptano.

a) **Representar las estructuras** de Lewis del sulfuro de dimetilo ($\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$) y del sulfuro de carbonilo (O-C-S). **10 Marcas cada una; 20 Marcas totales**



La reacción de desulfuración del etil mercaptano es la siguiente:



No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.

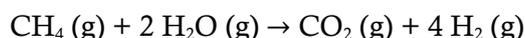


b) Posteriormente, el H₂S generado se captura haciendo pasar el gas por ZnO, formando ZnS. **Escribir una ecuación química** que represente este proceso. No olvides incluir los estados de agregación.

6 Marcas

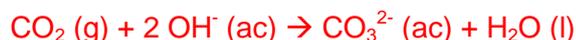


El gas natural (que consiste principalmente de metano, CH₄) ya desulfurado se comprime hasta 30 atm y se hace reaccionar con vapor de agua a 750 °C en presencia de níquel pulverizado para obtener H₂:



El CO₂ es soluble en agua, por lo que puede ser capturado por absorción en soluciones acuosas para purificar el H₂, que permanece en fase gaseosa. Esto significa que en medio acuoso el CO₂ reacciona formando especies que permanecen en solución, removiendo el CO₂ de la fase gaseosa.

c) **Escribir una ecuación química** que represente la absorción del CO₂ en **soluciones acuosas alcalinas**. Tener en cuenta que el CO₂ en agua forma ácido carbónico (H₂CO₃), que es un ácido diprótico. No olvides incluir los estados de agregación. **6 Marcas**



El uso de soluciones acuosas alcalinas en vez de agua tiene la ventaja de que permite remover cantidades remanentes de sulfuro de carbonilo (OCS) que hayan quedado del proceso de desulfuración, ya que el mismo sufre **reacciones de hidrólisis**. Esto significa que el compuesto se rompe dando productos en solución acuosa **sin cambio en el estado de oxidación** de los elementos.

d) **Escribir una ecuación química** que represente la hidrólisis del OCS **en medio alcalino**. No olvides incluir los estados de agregación. Dato: los productos de esta reacción fueron apareciendo a lo largo del ejercicio. **8 Marcas**



No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



e) En estos procesos típicamente se emplean soluciones acuosas de K_2CO_3 como absorbente, ya que el anión CO_3^{2-} es una base débil. El pH de una solución 0,1 M de K_2CO_3 es aproximadamente 11,5. **Determinar la concentración** de NaOH que se requeriría para alcanzar el mismo pH.

12 Marcas Totales

pH = 11,5 \rightarrow $(H^+) = 3,16 \times 10^{-12}$ M (equivale a calcular (OH^-) a partir de pOH) 5 Marcas

\rightarrow $(OH^-) = 3,16 \times 10^{-3}$ M (equivale a relacionar pH con pOH) 5 Marcas

\rightarrow $(NaOH) = 3,16 \times 10^{-3}$ M 2 Marcas

Concentración de NaOH: $3,16 \times 10^{-3}$ M

f) **Indicar** cuáles de las reacciones vistas en este problema son **redox** (R) y cuáles **ácido base** (AB):

2 Marcas cada respuesta correcta; 10 Marcas totales

Reacción	Tipo
$H_2(g) + CH_3-CH_2-SH(g) \rightarrow CH_3-CH_3(g) + H_2S(g)$	R
Absorción del H_2S en ZnO	AB
$CH_4(g) + 2 H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 4 H_2(g)$	R
Absorción del CO_2 en soluciones alcalinas	AB
Hidrólisis del COS	AB

Ejercicio 4: *Un poco de fisicoquímica* (15 puntos) 54 Marcas

En las condiciones de trabajo empleadas en el proceso Haber-Bosch, muchos gases no se comportan idealmente. El modelo de gases ideales considera que las partículas que conforman el gas no tienen volumen y no interactúan entre sí. Cuando las presiones son muy elevadas, las moléculas de gas son forzadas a encontrarse muy cerca unas de otras, por lo que tanto su volumen como las interacciones entre ellas cobran importancia.

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Las interacciones entre las moléculas pueden ser tanto de atracción (dipolo-dipolo, dispersión, puente hidrógeno, etc.) como de repulsión. Cuando las moléculas se encuentran muy cerca unas de otras, sus nubes electrónicas comienzan a superponerse y, por lo tanto, se repelen. Como consecuencia, las moléculas tienden a separarse. Estas interacciones repulsivas están relacionadas con el volumen molecular, dado que, cuanto más voluminosas, mayor tendencia tienen las moléculas a repelerse.

La incorporación de las interacciones atractivas y repulsivas en la descripción de los gases conduce a la **ecuación de estado de van der Waals**. Estas ideas le valieron a Johannes Diederik van der Waals, físico de los Países Bajos, el Premio Nobel de Física en 1910. A él se debe también el nombre de las interacciones de van der Waals. Esta ecuación conserva la forma de la ecuación de gases ideales, incorporando dos magnitudes que son características de cada gas, “**a**” y “**b**”, las cuales procederemos a analizar:

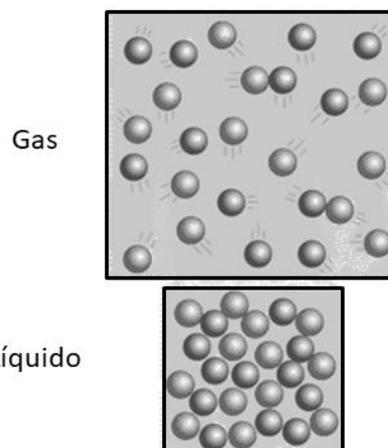
$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \times (V_m - b) = R \times T$$

En esta ecuación, V_m es el volumen molar, es decir, el volumen que ocupa un mol de gas. Notar la similitud con la ecuación de gases ideales (para un mol), $p \times V_m = R \times T$. A continuación, se presenta una tabla con los valores de “**a**” y “**b**” para algunos de los gases involucrados en el proceso Haber-Bosch:

Gas	a (atm L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,390	0,0391
NH ₃	4,170	0.0371
CO	1,490	0,0399
CO ₂	3,590	0,0427

El valor de “**b**” contempla las interacciones de repulsión entre las moléculas, y corresponde al volumen del recipiente ocupado por las moléculas del gas. Al no poder acceder a todo el espacio disponible, las moléculas se encuentran más cerca de lo que estarían si el gas se comportara idealmente, lo cual conduce a interacciones de repulsión.

Otra interpretación de “**b**” es que se trata del volumen ocupado por un mol del compuesto cuando todas sus moléculas se encuentran “apiladas” en el espacio, dejando muy poco espacio entre ellas. En otras palabras, “**b**” es similar al volumen que ocupa un mol del compuesto cuando se encuentra en estado líquido.



No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



a) Utilizando los valores de “b” proporcionados en la tabla, **calcular el volumen** de una molécula de H₂ y de una molécula de CO₂. Expresá tu resultado en Å³. No debés mostrar tu razonamiento en este ítem. Indicá solamente tu respuesta en el recuadro. Dato: 1 L = 1 × 10²⁷ Å³. **10 Marcas totales**

$$(0,0266 \text{ L mol}^{-1} \times 1 \times 10^{27} \text{ Å}^3 \text{ L}^{-1}) / 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 44,19 \text{ Å}^3 \quad 5 \text{ Marcas}$$

Volumen de una molécula de H₂: 44,19 Å³

$$(0,0427 \text{ L mol}^{-1} \times 1 \times 10^{27} \text{ Å}^3 \text{ L}^{-1}) / 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 70,93 \text{ Å}^3 \quad 5 \text{ Marcas}$$

Volumen de una molécula de CO₂: 70,93 Å³

b) **Calcular la densidad** del NH₃ líquido y del NH₃ gaseoso en CNPT (p = 1 atm, T = 273,15 K). Expresá tus resultados en g cm⁻³. **14 Marcas totales**

NH₃ líquido:

Volumen de 1 mol: 37,1 cm³ mol⁻¹ 3 Marcas

Masa de 1 mol: 17 g mol⁻¹ 2 Marcas

Densidad = 0,46 g cm⁻³ 3 Marcas

NH₃ gaseoso:

Volumen de 1 mol: $V = nRT/P = 2,24 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 3 Marcas

Masa de 1 mol: 17 g mol⁻¹

Densidad = $7,59 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ 3 Marcas

Densidad del NH₃ líquido: 0,46 g cm⁻³

Densidad del NH₃ gaseoso: $7,59 \times 10^{-4}$ g cm⁻³

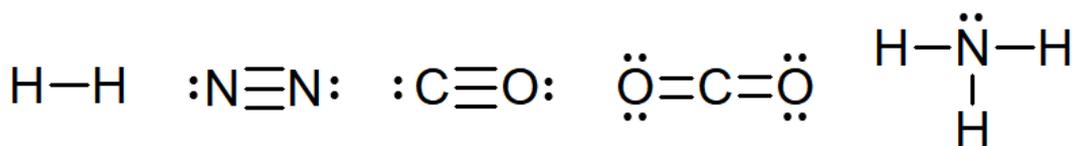
Las interacciones de atracción entre las moléculas pueden considerarse en base al efecto que tienen sobre la presión. La idea general consiste en que cuanto más intensas son las interacciones atractivas entre las moléculas, menor es la presión de un mol de gas en ciertas condiciones de volumen y temperatura. La intensidad de las interacciones atractivas está incorporada en la ecuación de van der Waals mediante el valor de “a”: cuanto mayor es este número, más intensas son las interacciones de atracción entre las moléculas, y viceversa.

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



c) **Marcar con una X** la/s opción/es que consideres correcta/s referidas a los **valores de “a” y “b”** presentados en la tabla para estos gases. A continuación, se presentan las estructuras de Lewis de estos compuestos: **3 Marcas cada respuesta correcta; -4 Marcas cada respuesta incorrecta**

15 Marcas totales



El H ₂ tiene el menor valor de “a” ya que las interacciones atractivas entre sus moléculas son las más débiles de todas.	X
El H ₂ tiene el menor valor de “b” ya que las interacciones atractivas entre sus moléculas son las más débiles de todas.	
El N ₂ tiene mayor valor de “a” que el H ₂ ya que el volumen molecular del primero es mayor que el del segundo.	
El N ₂ tiene mayor valor de “a” que el H ₂ ya que las interacciones atractivas entre las moléculas del primero son más intensas que entre las moléculas del segundo.	X
El N ₂ tiene mayor valor de “b” que el H ₂ ya que el volumen molecular del primero es mayor que el del segundo.	X
El N ₂ tiene mayor valor de “b” que el H ₂ ya que las interacciones atractivas entre las moléculas del primero son más intensas que entre las moléculas del segundo.	
El CO ₂ tiene mayor valor de “a” que el CO dado que el primero es polar, por lo que las interacciones dipolo-dipolo son más intensas que en el CO.	
El CO ₂ tiene mayor valor de “a” que el CO dado que presenta interacciones puente hidrógeno, mientras que el CO no.	
El CO ₂ tiene mayor valor de “a” que el CO dado que presenta interacciones de dispersión más intensas que el CO.	X
El NH ₃ presenta el mayor valor de “a” dado que es el compuesto que presenta interacciones de dispersión más intensas entre sus moléculas.	
El NH ₃ presenta el mayor valor de “a” dado que es el único compuesto que presenta interacciones de puente hidrógeno entre sus moléculas.	X

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



d) **Calcular** para el H_2 , el N_2 y el NH_3 gaseosos **el volumen molar** según la **ecuación de gases ideales** en las condiciones del proceso Haber-Bosch (400 °C, 200 atm). No debés mostrar tu razonamiento en este ítem. Indicá solamente tu respuesta en el recuadro. **6 Marcas totales**

Volumen de 1 mol: $V = nRT/P = 0,276 \text{ L}$ 2 Marcas cada uno

Volumen molar del H_2 gaseoso: 0,276 L mol⁻¹

Volumen molar del N_2 gaseoso: 0,276 L mol⁻¹

Volumen molar del NH_3 gaseoso: 0,276 L mol⁻¹

En la siguiente tabla se muestran los volúmenes molares para estos tres gases calculados según el modelo de van der Waals en las condiciones del proceso Haber-Bosch. Cuanto más cercano es el volumen molar al calculado según el modelo de gases ideales, más cerca se encuentra el gas del comportamiento ideal:

Gas	V _m (L mol ⁻¹)
H ₂	0,2988
N ₂	0,2946
NH ₃	0,2395

e) **Marcar con una X** la/s opción/es que consideres correcta/s referidas al **comportamiento** de estos gases en las condiciones del proceso Haber-Bosch. Si no pudiste resolver el ítem (d), considerá V_m (ideal) = 0,288 L para los tres gases. **3 Marcas cada respuesta correcta; -5 Marcas cada respuesta incorrecta; 9 Marcas totales**

El NH ₃ es el único gas cuyo comportamiento se ajusta bien al modelo de gases ideales.	
El H ₂ y el N ₂ presentan desviaciones similares del modelo de gases ideales.	X
Las interacciones atractivas en el H ₂ y el N ₂ explican que sus V _m sean mayores que lo que indica el modelo de gases ideales.	
Las interacciones atractivas en el NH ₃ explican que su V _m sea menor que lo que indica el modelo de gases ideales.	X
Las interacciones repulsivas en el H ₂ y el N ₂ explican que sus V _m sean mayores que lo que indica el modelo de gases ideales.	X
Las interacciones repulsivas en el NH ₃ explican que su V _m sea menor que lo que indica el modelo de gases ideales.	

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



Ejercicio 5: Usos del NH₃ (15 puntos) 42 Marcas

Aproximadamente el 15 % del NH₃ obtenido mediante el proceso Haber-Bosch se utiliza como materia prima en la industria química para la síntesis de compuestos nitrogenados como la hidracina (N₂H₄) y la hidroxilamina (NH₂OH).

a) **Indicar el estado de oxidación** del nitrógeno en los siguientes compuestos: **3 Marcas cada uno; 6 Marcas totales**

N en la N₂H₄: **-2**

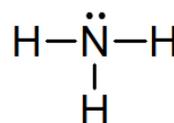
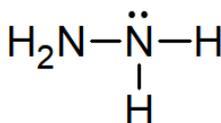
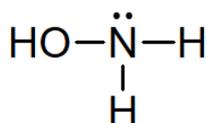
N en la NH₂OH: **-1**

b) Al igual que el NH₃, estos dos compuestos son bases débiles. **Escribir una ecuación química** que represente el comportamiento básico de la N₂H₄ **en agua**. No olvides incluir los estados de agregación.

8 Marcas



Si bien estos tres compuestos son bases débiles, presentan distinta fuerza básica. La tendencia en la basicidad puede analizarse en base a su estructura molecular:



La capacidad de sustraer un H⁺ al agua se debe a la presencia del par libre de electrones sobre el átomo de N. Al reaccionar con una molécula de agua, este par de electrones captura un H⁺, formándose un nuevo enlace simple. La fuerza como base de estos compuestos está asociada a la **disponibilidad** de ese par libre sobre el átomo de N, la cual se ve afectada por la capacidad de otros átomos unidos al átomo de N de atraer electrones hacia sí. Esto se conoce como **efecto inductivo**.

c) **Marcar con una X** la opción que consideres correcta referida a la **basicidad** de estos tres compuestos (**sólo una es correcta**). **6 Marcas**

El NH ₃ es la base más fuerte dado que el N sólo está rodeado por átomos de H, que son muy pequeños, y por lo tanto permiten que la molécula de agua se acerque eficientemente para donar un H ⁺ .	
--	--

La basicidad de la NH ₂ OH y la N ₂ H ₂ es similar, dado que el tamaño de los grupos NH ₂ y OH es similar.	
--	--

(Continúa en la página siguiente)

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



La NH_2OH no es una base sino un ácido, dado que el H^+ unido al O puede cederse a una molécula de agua.	
La N_2H_4 es una base más fuerte que el NH_3 , dado que tiene dos átomos de N y por lo tanto es una base diprótica.	
La NH_2OH es una base más fuerte que el NH_3 , dado que el O vecino al N es un átomo muy electronegativo, que por lo tanto atrae los electrones hacia sí, haciendo que el par libre del N esté más disponible para capturar un H^+ del agua.	
La NH_2OH es una base más débil que el NH_3 , dado que el O vecino al N es un átomo muy electronegativo, que por lo tanto atrae los electrones hacia sí, haciendo que el par libre del N esté menos disponible para capturar un H^+ del agua.	X

d) Al igual que el agua, el NH_3 líquido se emplea también como solvente en síntesis química. **Escribir**, por comparación con el agua, **una ecuación química** que represente el proceso de autoprotólisis (o autoionización) del NH_3 . No debes incluir los estados de agregación en este caso. **6 Marcas**



Aproximadamente el 85 % del NH_3 producido a nivel mundial mediante el proceso Haber-Bosch es empleado en fertilizantes para cultivos. Las plantas no tienen la capacidad de incorporar el N_2 que se encuentra en la atmósfera debido a que esta molécula presenta un enlace triple muy fuerte, y por lo tanto, difícil de romper para poder utilizar el nitrógeno en la síntesis de compuestos necesarios para el organismo. El proceso de transformar el N_2 en compuestos de nitrógeno “asimilable” para los organismos fotosintéticos se conoce como **fijación del nitrógeno**. Este proceso es llevado a cabo en la naturaleza por algunas bacterias que se encuentran en los suelos y las raíces de las plantas. El gran éxito del proceso Haber-Bosch consiste en haber logrado llevar a escala industrial la fijación del nitrógeno.

El nitrógeno “fijado” en forma de NH_3 puede en principio aplicarse de forma directa en los suelos. Sin embargo, esto no resulta práctico debido a la toxicidad y los riesgos ambientales asociados a la manipulación de grandes cantidades de este compuesto. En consecuencia, el nitrógeno se suele aplicar a los suelos en forma de compuestos como urea, nitrato de amonio, o nitrito de amonio.

La urea ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) es uno de los fertilizantes más utilizados, dado que, a diferencia del NH_3 , no es un compuesto tóxico. Si bien el nitrógeno en este compuesto ya se encuentra “fijado” en estado de oxidación -3, las raíces de las plantas no pueden absorberla de forma directa. Sin embargo, en los suelos

No desbroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.



tiene lugar el proceso de **amonificación**, que consiste en la transformación de la urea en amonio (NH_4^+) en dos etapas. La primera etapa es:



e) **Escribir una ecuación química** que represente la segunda etapa del proceso de amonificación, que consiste en la transformación del carbonato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) en NH_4^+ y CO_2 **en medio ácido**. No olvides incluir los estados de agregación. **6 Marcas**



Las plantas pueden absorber el ion NH_4^+ a través de sus raíces. A su vez, algunas bacterias presentes en el suelo llevan a cabo el proceso de **nitrificación**. En la primera etapa de este proceso, el NH_4^+ se convierte en nitrito (NO_2^-), que tampoco puede ser absorbido por las raíces de las plantas. Sin embargo, en la segunda etapa, el NO_2^- se convierte en nitrato (NO_3^-), el cual, al igual que el NH_4^+ , resulta un nutriente asimilable.

f) **Escribir una ecuación química** que represente la conversión de NH_4^+ en NO_2^- , empleando la capacidad oxidante del O_2 del aire, **en medio ácido**. Balancea las hemirreacciones en tu hoja borrador y escribí en el recuadro solamente la ecuación global. No olvides incluir los estados de agregación.

10 Marcas



Si bien el desarrollo del proceso Haber-Bosch significó un hito en la historia de la humanidad, en la actualidad se está intentando reemplazar por otras fuentes de fertilizantes más amigables, dado que, debido a su toxicidad, el NH_3 presenta numerosos riesgos para el ambiente y para la vida terrestre y acuática. Además, el proceso Haber-Bosch representa entre el 3 y el 5 % de la demanda de gas natural mundial, por lo que libera grandes cantidades de CO_2 a la atmósfera, contribuyendo al cambio climático, y requiere de un gasto muy elevado de energía. Finalmente, la administración a los suelos de grandes cantidades de fertilizantes sintéticos provoca un desbalance químico y biológico, causando su deterioro. Junto con el uso de pesticidas como el glifosato, estas prácticas agrícolas son un riesgo para el ambiente y para la salud de todos los organismos. Estas problemáticas deben ser abordadas por las generaciones venideras de científicos y científicas.

No desabroches el cuadernillo. No resuelvas con lápiz.