



33^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
15 DE SEPTIEMBRE DE 2023
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
EXAMEN

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. 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 (30 Puntos)

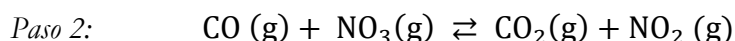
El cloruro de nitrosilo (NOCl) es un gas tóxico que suele encontrarse como un componente del agua regia (HNO₃:HCl en proporción 1:3). A su vez puede prepararse por reacción de monóxido de nitrógeno y cloro. Se realizaron una serie de experimentos en solución acuosa para determinar la velocidad de esta última reacción, partiendo de distintas concentraciones iniciales de cada uno de los reactivos. Se obtuvieron, a 25°C, las velocidades iniciales que se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	[NO] inicial (M)	[Cl ₂] inicial (M)	v inicial (M x s ⁻¹)
1	0,250	0,150	3,25 x 10 ⁻⁴
2	0,250	0,300	6,50 x 10 ⁻⁴
3	0,500	0,150	1,33 x 10 ⁻³

- Escriba y balancee la ecuación química que representa el proceso descrito en el enunciado.
- Determine el orden de reacción en NO y en Cl₂ y el orden global.
- Determine la constante de velocidad con las unidades correspondientes, y escriba la ley de velocidad para la reacción. Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1.



- (d) Calcule la constante de velocidad de la reacción a 100°C , teniendo en cuenta que la energía de activación de la misma es 81 kJ/mol . Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- (e) La reacción estudiada puede llevarse a cabo en condiciones que aseguren el exceso de NO disuelto a todo tiempo, mediante burbujeo continuo del gas. Calcule la concentración de Cl_2 luego de 60 s segundos tras iniciada la reacción en estas condiciones, considerando que se parte de $[\text{Cl}_2] = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y que a todo tiempo $[\text{NO}] = 1 \text{ M}$. Si no pudo resolver alguno de los ítems anteriores, considere que el orden en ambos reactivos es igual a 1 y que $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- (f) Dado el siguiente mecanismo:



Escriba la reacción global e identifique reactivos, productos e intermediarios.

Ejercicio 2 (30 Puntos)

Determinar si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas, justificando en cualquier caso.

- (a) En una reacción de la forma $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C}$, los reactivos A y B tienen la misma tasa de consumo.
- (b) Al aumentar la concentración de los reactivos, siempre aumenta la velocidad de una reacción.
- (c) Los catalizadores aumentan la velocidad de las reacciones químicas modificando el mecanismo de reacción.
- (d) Para saber cuánta energía se requiere para calentar una determinada sustancia desde una T_1 hasta una T_2 mayor, solamente se requiere saber la capacidad calorífica de dicha sustancia y su masa.
- (e) Se espera que la variación de entalpía (ΔH) para la formación del dímero $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ a partir de $\text{NO}_2(\text{g})$ tenga signo negativo.



Ejercicio 3 (40 Puntos)

El NH_4NO_3 es un sólido utilizado ampliamente como fertilizante, ya que posee una gran proporción de nitrógeno, nutriente esencial para el crecimiento de los cultivos.

- (a) Nombra al NH_4NO_3 y calcula el % m/m de nitrógeno.
- (b) Escribe la reacción de formación termodinámica del NH_4NO_3 , correctamente balanceada.

Además de usarse como fertilizante, el NH_4NO_3 tiene propiedades explosivas debido a sus reacciones de descomposición. Entre 150°C y 300°C , el mismo se descompone principalmente generando agua y N_2O (*reacción 1*). En cambio, por encima de esta temperatura, los productos más frecuentes son oxígeno, agua y nitrógeno molecular (*reacción 2*).

- (c) Escribe las reacciones químicas balanceadas correspondientes a ambos procesos, teniendo en cuenta la temperatura a la cual ocurren.
- (d) ¿Para cuál de los procesos esperaría un mayor valor de ΔS , a 300°C ? Justifique brevemente.
- (e) Utilizando los datos provistos en la siguiente tabla, calcule el ΔG de ambas reacciones a 300°C y discuta su espontaneidad. Asume que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.

Sustancia	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
NH_4NO_3	-365,56	151,08
N_2O	82,05	219,74
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241,8	188,7
N_2		191,5
O_2		205,0

- (f) i) Calcule la entalpía de fusión molar del NH_4NO_3 , en kJ/mol , sabiendo que para fundir 120 g de la sustancia a su temperatura de fusión normal (169°C) se requieren 2295 cal a presión atmosférica.



ii) Sabiendo que la capacidad calorífica del NH_4NO_3 sólido es de $1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, calcule la cantidad de calor que hay que entregarle a $0,75 \text{ mol}$ de NH_4NO_3 para calentarlo desde 25°C a 169°C y fundirlo completamente a presión constante.

Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que $\Delta H_{\text{FUS}} = 6 \text{ kJ/mol}$.

iii) Inmediatamente luego de realizar el experimento descrito en el ítem ii), se interrumpe el calentamiento y se deja que la muestra se solidifique y se enfríe hasta llegar nuevamente a la temperatura inicial de 25°C , a presión atmosférica. ¿Cuál es el ΔH de este último proceso? Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el calor entregado es de 20 kJ .



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$
$P_i = x_i P_T$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$G = H - TS$	$q = m \times C_p \Delta T$	$H = U + PV$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

<i>orden cero</i>	<i>orden uno</i>	<i>orden 2</i>
$[A(t)] = [A]_0 - akt$	$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$	$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$
$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$