



**33<sup>a</sup> 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 ( $\text{NOCl}$ ) es un gas tóxico que suele encontrarse como un componente del agua regia ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  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  $25^\circ\text{C}$ , las velocidades iniciales que se muestran en la siguiente tabla:

Experimento	$[\text{NO}]$ inicial (M)	$[\text{Cl}_2]$ inicial (M)	v inicial ( $\text{M} \times \text{s}^{-1}$ )
1	0,250	0,150	$3,25 \times 10^{-4}$
2	0,250	0,300	$6,50 \times 10^{-4}$
3	0,500	0,150	$1,33 \times 10^{-3}$

- (a) Escriba y balancee la ecuación química que representa el proceso descrito en el enunciado.
- (b) Determine el orden de reacción en  $\text{NO}$  y en  $\text{Cl}_2$  y el orden global.
- (c) 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  $100^{\circ}\text{C}$ , teniendo en cuenta que la energía de activación de la misma es  $81 \text{ kJ/mol}$ . 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  $\text{Cl}_2$  luego de  $60 \text{ s}$  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 ( $\Delta H$ ) 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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y calcula el % m/m de nitrógeno.
- (b) Escribe la reacción de formación termodinámica del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , correctamente balanceada.

Además de usarse como fertilizante, el  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tiene propiedades explosivas debido a sus reacciones de descomposición. Entre  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ , el mismo se descompone principalmente generando agua y  $\text{N}_2\text{O}$  (*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  $\Delta S$ , a  $300^\circ\text{C}$ ? Justifique brevemente.
- (e) Utilizando los datos provistos en la siguiente tabla, calcule el  $\Delta G$  de ambas reacciones a  $300^\circ\text{C}$  y discuta su espontaneidad. Asume que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no varían con la temperatura.

Sustancia	$\Delta_f H^\circ \text{ kJ mol}^{-1}$	$S^\circ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	-365,56	151,08
$\text{N}_2\text{O}$	82,05	219,74
$\text{H}_2\text{O (g)}$	-241,8	188,7
$\text{N}_2$		191,5
$\text{O}_2$		205,0

- (f) i) Calcule la entalpía de fusión molar del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , en  $\text{kJ/mol}$ , sabiendo que para fundir 120 g de la sustancia a su temperatura de fusión normal ( $169^\circ\text{C}$ ) se requieren 2295 cal a presión atmosférica.



ii) Sabiendo que la capacidad calorífica del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  para calentarlo desde  $25^\circ\text{C}$  a  $169^\circ\text{C}$  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  $25^\circ\text{C}$ , a presión atmosférica. ¿Cuál es el  $\Delta H$  de este último proceso? Si no pudo resolver el ítem anterior, considere que el calor entregado es de  $20 \text{ kJ}$ .



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:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

Las soluciones de la ecuación cuadrática  $ax^2 + bx + c = 0$  son

$$x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$