



NIVEL 2

Ejercicio 1 (30 Puntos)

El cloruro de nitrosilo (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°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.



2 puntos totales. Si no está balanceada no se asignan puntos.

(b) Determine el orden de reacción en NO y en Cl_2 y el orden global.

Para determinar el orden en cada reactivo, comparamos las velocidades iniciales para experimentos en los que alguna de las concentraciones se mantenga constante.

En los experimentos 1 y 2, $[\text{NO}]$ se mantiene constante. Vemos que, en estas condiciones, al duplicar $[\text{Cl}_2]$ se duplica la velocidad inicial de la reacción, por lo tanto, la misma es directamente proporcional a $[\text{Cl}_2]$, y entonces el **orden de Cl_2 es 1**.

Si hacemos lo mismo comparando ahora los experimentos 1 y 3, vemos que ahora $[\text{Cl}_2]$ es constante, mientras que $[\text{NO}]$ se duplica. Como resultado, la velocidad de reacción se



cuadruplica, por lo que la misma es proporcional a $[\text{NO}]^2$ y por lo tanto **el orden en NO es 2.**

El orden global es $1 + 2 = 3$.

5 puntos totales, 2 por cada orden de reactivo y 1 por el orden global.

Otra forma es expresar la ley de velocidad de forma genérica:

$v = k [\text{NO}]^a [\text{Cl}_2]^b$, donde a y b son los órdenes de reacción en NO y Cl_2 respectivamente.

Inicialmente, para los experimentos 1 y 2 tenemos:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 2}} = k [0,250\text{M}]^a [0,300\text{M}]^b$$

Dividiendo miembro a miembro ambas ecuaciones se obtiene:

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 2}} = (3,25 \times 10^{-4}/6,50 \times 10^{-4}) = (1/2) = (1/2)^b, \text{ por lo que } \mathbf{b = 1}.$$

Repitiendo para experimentos 1 y 3:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 3}} = k [0,500\text{M}]^a [0,150\text{M}]^b$$

$$v_{\text{EXP 1}}/v_{\text{EXP 3}} = (3,25 \times 10^{-4}/1,33 \times 10^{-3}) = (1/4) = (1/2)^a, \text{ por lo que } \mathbf{a = 2}.$$

- (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. **4 puntos totales**

Sabiendo las velocidades iniciales y los órdenes de ambos reactivos, se puede calcular utilizando cualquiera de los experimentos de la tabla. Por ejemplo con el experimento 1:

$$v_{\text{EXP 1}} = k [0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}]$$

$$k = v_{\text{EXP 1}} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$k = 3,25 \times 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} / ([0,250\text{M}]^2 [0,150\text{M}])$$

$$\mathbf{k = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

3 puntos parciales (1 por plantear bien la ecuación, 1 por el resultado correcto y 1 por las unidades correctas).



Ley de velocidad:

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

1 punto parcial. No penalizar si arrastra error de k. Si se utiliza el dato del enunciado, tener en cuenta los órdenes de los reactivos (ambos iguales a 1) a la hora de hacer los cálculos, y verificar que las unidades de k sean consistentes.

- (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 $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **7 puntos totales**

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Con los datos a 25°C se puede calcular el factor preexponencial A, y luego utilizarlo para la expresión a 100°C para obtener k a esa temperatura.

$$k(T_1) = A e^{-\frac{E_a}{RT_1}}$$

3 puntos parciales por plantear la ecuación de Arrhenius.

$$A = k(T_1) e^{\frac{E_a}{RT_1}} = 3,47 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 298 \text{ K}}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k(T_2) = A e^{-\frac{E_a}{RT_2}} = 5,48 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot e^{-\frac{81000 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/(K.mol)} \cdot 373 \text{ K}}} = \mathbf{24,85 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}}$$

Usando el dato del enunciado dará parecido, pero con distintas unidades (no penalizar en este caso).

También se puede plantear la expresión para las dos temperaturas, dividir miembro a miembro y despejar k (T2) de la expresión:

$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = A e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

4 puntos parciales por obtener el resultado correcto. Restar 1 punto por cada error de cuentas, el puntaje mínimo será 0 puntos.

- (a) 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 $k = 3,5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. **8 puntos totales.**

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]$$

puede reescribirse como

$$v = 3,47 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} [1\text{M}]^2 [\text{Cl}_2] = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} [\text{Cl}_2]$$

Ahora tenemos una ecuación de pseudoorden 1 en $[\text{Cl}_2]$, con $k' = 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4 puntos parciales por escribir la ecuación de pseudoorden.

Utilizando la expresión integrada de la velocidad para ecuaciones de orden 1:

$$\ln([\text{Cl}_2]_t / [\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

$$\ln([\text{Cl}_2]_t) - \ln([\text{Cl}_2]_{t=0}) = -k' (t - t_0)$$

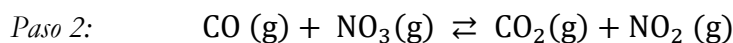
$$\ln([\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}}) = \ln(1,5 \times 10^{-3} \text{ M}) - 3,47 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \times 60 \text{ s} = -8,58$$

$$[\text{Cl}_2]_{600 \text{ s}} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ M}$$

4 puntos parciales (2 por plantear bien la ecuación integrada, 2 por el resultado final).

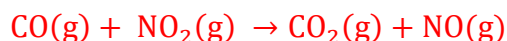
Tener en cuenta que si en los ítems anteriores no llegaron al orden correcto, o utilizaron el dato del enunciado, la resolución debe ser consistente con el orden planteado y se otorgarán todos los puntos correspondientes si el desarrollo es correcto.

(b) Dado el siguiente mecanismo:



Escriba la reacción global e identifique reactivos, productos e intermediarios. **4 puntos totales**

Reacción global:



1 punto parcial

Reactivos: CO y NO_2 , productos CO_2 y NO. Intermediario: NO_3 .

3 puntos parciales (1 por reactivos, 1 por productos y 1 por intermediario)



Ejercicio 2 (30 Puntos)

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

- (a) En una reacción de la forma $A + 2B \rightarrow C$, los reactivos A y B tienen la misma tasa de consumo.

FALSO. Debido a la estequiometría de la reacción, por cada mol de A que se consume, se consumen 2 moles de B. Por lo tanto, la tasa de consumo de B es el doble que la tasa de consumo de A. **6 puntos totales**

- (b) Al aumentar la concentración de los reactivos, siempre aumenta la velocidad de una reacción.

FALSO. En el caso de que una reacción sea orden 0 en algún reactivo, entonces un aumento en la concentración del mismo no resultará en un aumento de la velocidad. **6 puntos totales.**

- (c) Los catalizadores aumentan la velocidad de las reacciones químicas modificando el mecanismo de reacción.

VERDADERO. Los catalizadores permiten que la reacción pueda ocurrir mediante un mecanismo alternativo, cuya energía de activación resulta menor a la observada en ausencia de catalizador. Por lo tanto, la reacción se acelera. **6 puntos totales.**

- (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.

FALSO. Es necesario también tener en cuenta los procesos de cambio de estado que le puedan ocurrir a la sustancia en el rango de temperatura estudiado. En ese caso, se necesita también contar con el valor de ΔH_{FUS} o ΔH_{VAP} correspondiente. **6 puntos totales**

- (e) Se espera que la variación de entalpía (ΔH) para la formación del dímero N_2O_4 (g) a partir de NO_2 (g) tenga signo negativo.

VERDADERO. Se trata de una reacción que implica solamente la formación de un enlace N-N, mientras que no se rompe ninguno. Como la formación de enlaces libera energía, el proceso es exotérmico y el $\Delta H_{\text{DIMERIZACIÓN}} < 0$. **6 puntos totales**

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. **5 puntos totales**

La sustancia es una sal formada por el catión NH_4^+ (amonio) y el anión NO_3^- (nitrato): se llama nitrato de amonio.

2 puntos parciales por nombrar a la sustancia.

Un mol de NH_4NO_3 corresponde a 80,0 g de sustancia.

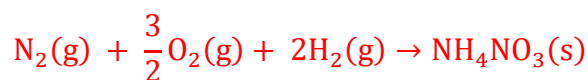
Por cada mol de NH_4NO_3 hay dos moles de átomos de N, que tienen una masa de 28,0 g.

Entonces:

$$\% \text{ m/m N} = 28,0 \text{ g} / 80,0 \text{ g} \times 100 = \mathbf{35,0 \% \text{ m/m}}$$

3 puntos parciales: 2 por plantear bien la cuenta y 1 por el resultado final.

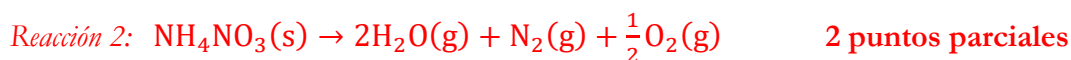
(b) Escribe la reacción de formación termodinámica del NH_4NO_3 , correctamente balanceada.



2 puntos totales, si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación. Restar 0,5 punto si no se balancea por mol de NH_4NO_3 .

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. **4 puntos totales**



Si la reacción no está balanceada no se asignan puntos. Restar 1 punto si no se especifican estados de agregación.



(d) ¿Para cuál de los procesos esperaríamos un mayor valor de ΔS , a 300°C ? Justifique brevemente.

Se espera un mayor valor de ΔS para la reacción 2, ya que se genera un mayor número de moles gaseosos por cada mol de NH_4NO_3 sólido (3,5 mol en reacción 2 y 3 mol en reacción 1). Un aumento en el número de moles gaseosos implica un aumento de la entropía ya que aumentan los grados de libertad del sistema.

3 puntos totales, 1 por seleccionar la reacción correcta y 2 por la justificación.

(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

11 puntos totales



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 82,05 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{-35,99 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔH_r

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2\text{O}(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 219,74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \mathbf{446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

2 puntos parciales por ΔS_r

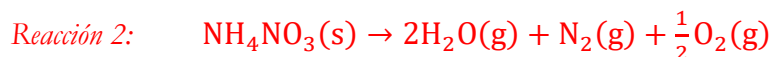


Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -35990 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (446,06 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = - 291,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reacción 1 es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.



$$\Delta H_r = 2 \times \Delta_f H^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + \Delta_f H^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - \Delta_f H^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta H_r = 2 \times (-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 0 \text{ kJ mol}^{-1} + 0 \text{ kJ mol}^{-1} - (-365,56 \text{ kJ mol}^{-1}) = -118,04 \text{ kJ mol}^{-1}$$

2 puntos parciales por ΔH_r

$$\Delta S_r = 2 \times S^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})} + S^\circ_{\text{N}_2(\text{g})} + \frac{1}{2} S^\circ_{\text{O}_2(\text{g})} - S^\circ_{\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})}$$

$$\Delta S_r = 2 \times 188,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 191,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 0,5 \times 205,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 151,08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

2 puntos parciales por ΔS_r

Para evaluar espontaneidad a 300°C (573K), calculamos ΔG_r a esa temperatura, suponiendo que ΔH_r y ΔS_r no varían con la temperatura:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = -118040 \text{ J mol}^{-1} - 573\text{K} \times (520,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = - 416,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La reacción 2 también es espontánea a esa temperatura ya que ΔG_r es negativo.

1,5 puntos parciales: 1 por el cálculo de ΔG y 0,5 punto parcial por decir que es espontánea.

- (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. **4 puntos totales**

La entalpía de fusión molar es el calor que se requiere entregar a 1 mol de sustancia para que funda a presión atmosférica, a su temperatura de fusión normal.

120 g NH_4NO_3 son 1,5 mol de sustancia.

1 punto parcial

Como 1 cal = 4,184 J, entonces 2295 cal = 9602 J

1 punto parcial



Como se requirieron 9600 J para fundir esta cantidad, entonces para fundir 1 mol se requieren:

$$\Delta H_{\text{FUS}} = 9600 \text{ J} / 1,5 \text{ mol} = 6400 \text{ J/mol} = \mathbf{6,4 \text{ kJ/mol}}$$

2 puntos parciales. Restar 1 punto si no se expresa en kJ.

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 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 $\Delta H_{\text{FUS}} = 6 \text{ kJ/mol}$. **7 puntos totales**

El calor intercambiado a presión constante equivale al cambio de entalpía (ΔH).

El proceso se puede pensar en dos etapas:

1) calentamiento del sólido hasta su temperatura de fusión: $\Delta H_1 = m \times C_p \times \Delta T$

1 punto parcial

$$m = \text{masa de } \text{NH}_4\text{NO}_3 = 0,75 \text{ mol} \times 80,0 \text{ g mol}^{-1} = 60 \text{ g}$$

0,5 punto parcial

$$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}} = 169^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C} = 144^\circ\text{C}$$

0,5 punto parcial

2) calor entregado para fundir todo el sólido. $\Delta H_2 = n \times \Delta H_{\text{FUS}}$

1 punto parcial

Para el proceso total:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

1 punto parcial

$$\Delta H_1 = 60,0 \text{ g} \times 1,740 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \times 144^\circ\text{C} = 15033,6 \text{ J} = 15,03 \text{ kJ} \quad \mathbf{1 \text{ punto parcial}}$$

$$\Delta H_2 = 0,75 \text{ mol} \times 6,4 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,8 \text{ kJ} \quad \mathbf{1 \text{ punto parcial}}$$

Entonces

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 15,03 \text{ kJ} + 4,8 \text{ kJ} = \mathbf{19,83 \text{ kJ}}$$

1 punto parcial

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. **4 puntos parciales**

Al interrumpir el calentamiento y dejar que la sustancia vuelva a 25°C, se recupera el estado inicial previo a inicial el experimento del ítem ii). El proceso es exactamente el inverso al realizado en el ítem anterior, y como H es una función de estado, entonces necesariamente $\Delta H_{\text{CALENTAMIENTO} + \text{FUSIÓN}} = - \Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRIAMIENTO}}$,

3 puntos parciales

Entonces,

$$\Delta H_{\text{SOLIDIFICACIÓN} + \text{ENFRIAMIENTO}} = - 19,83 \text{ kJ}$$

1 punto parcial