



**Nota:** En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que  $T = 298,15 \text{ K}$  en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus razonamientos en los recuadros.

### Comentarios Iniciales:

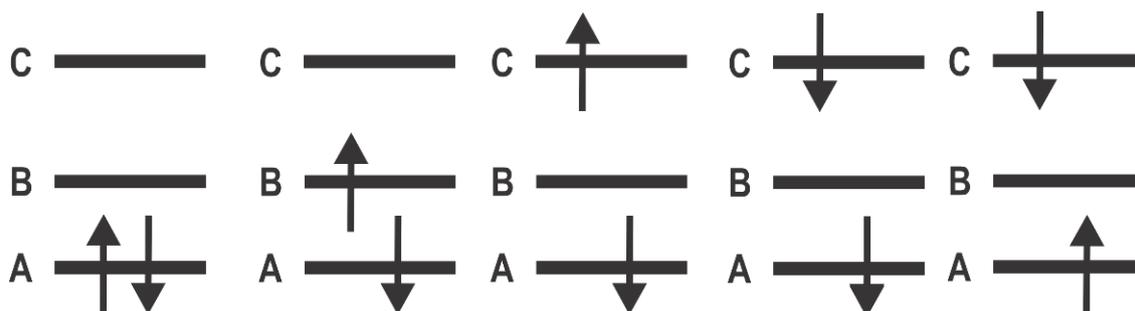
Como es habitual, el Examen Nacional es la instancia en la cual los que organizamos la OAQ buscamos aprovechar para que no sólo te enfrentes a problemas razonablemente complejos, sino que también buscamos que salgas de rendir habiendo aprendido algo nuevo. Este año, revisaremos conceptos de estructura electrónica, y analizaremos la interacción de la materia con la luz (fotoquímica). Como siempre, es importante aclarar que si bien varios de los conceptos presentados te resultarán novedosos, no hay por qué preocuparse ya que el mismo examen te irá guiando mientras lo transitas.

Los **Ejercicios 1 y 2** tratarán sobre estructura electrónica y fotoquímica, mientras que los **Ejercicios 3 y 4** estarán conformados por temas clásicos. ¡Mucha suerte!

### Ejercicio 1: Estados Electrónicos (25 Puntos)

A lo largo de este ejercicio trataremos de describir la forma en que los electrones se distribuyen diferentes tipos de sistemas químicos, tanto atómicos como moleculares.

Para empezar, supongamos un sistema (atómico o molecular) hipotético compuesto por **tres orbitales** (que llamaremos A, B, y C) y **dos electrones**. A continuación, se presentan *algunas* de las formas en que dichos electrones podrían acomodarse en estos orbitales:



**Figura 1.** Algunas formas *diferentes* de acomodar 2 electrones en 3 orbitales.

Cada una de esas “fotos” en donde se muestra de manera completa un dado set de orbitales y los electrones colocados en los mismos, representa lo que en química cuántica se conoce como un “**Estado electrónico**”. De ese modo, los cinco esquemas presentados en la Figura 1 corresponden a diferentes estados electrónicos válidos para nuestro sistema de trabajo.



- (a) Dibuja 4 formas alternativas a las presentadas en la **Figura 1** de acomodar los dos electrones en los 3 orbitales. ¿Cuántas formas hay en total, sumando todas las posibilidades? Ten presente que deben respetar el principio de exclusión de Pauli (dos electrones con spines paralelos no pueden ubicarse en un mismo orbital)

Cantidad TOTAL de formas de acomodar 2 electrones en los 3 orbitales (A, B y C) = \_\_\_\_\_

Todos estos estados son descripciones que poseen diferentes propiedades, como puede ser su energía o su spin total (la cantidad de electrones desapareados). De todas las posibilidades, nuestro sistema adoptará sólo uno de los estados descritos, que corresponde al de energía más baja. A dicha distribución electrónica la conoceremos como el “**estado fundamental**”. Las reglas generales para encontrarlo entre todas las posibilidades son las siguientes (esto es una ultra-simplificación de la realidad):

- Sólo se consideran estados válidos a aquellos que respetan el principio de Exclusión de Pauli.
- Los electrones buscarán colocarse en los orbitales de menor energía posible.
- En caso de que haya múltiples orbitales a la misma energía, los electrones buscarán acomodarse en los mismos maximizando el spin total del sistema, o sea, la cantidad de electrones desapareados con spines paralelos.

Con esto en mente, se deduce que el primer estado presentado en la **Figura 1** (el de más a la izquierda) representa el **estado fundamental** de nuestra molécula hipotética. A todos los otros estados (cada uno tiene una energía mayor a la del estado fundamental), los llamaremos “**estados excitados**”.

Con todos los conceptos que acabamos de presentar, analicemos algunos casos reales.



- (b) La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es  $1s^2 2s^2 2p^5$ . Realiza un esquema energético de estos orbitales y llena el mismo con electrones, representando para este átomo el estado fundamental, algún estado excitado, y una descripción electrónica que no respete el principio de exclusión de Pauli (y por lo tanto sea inválida).

Estado Fundamental del átomo de Nitrógeno:

Algún Estado Excitado del átomo de Nitrógeno:

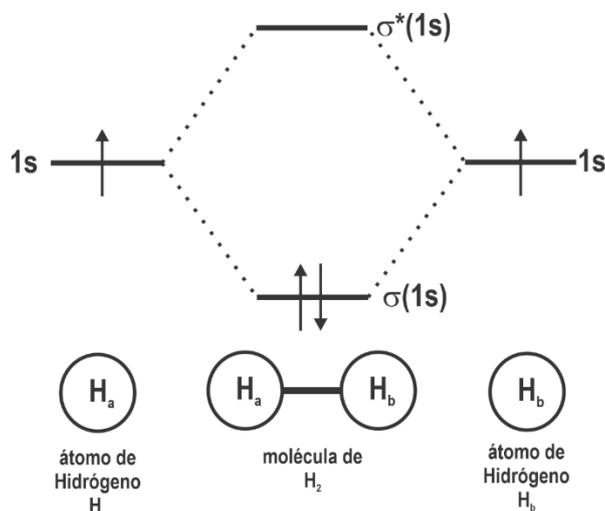
Estructura electrónica inválida por no respetar el principio de exclusión de Pauli para el átomo de Nitrógeno:

Así como los átomos tienen una estructura electrónica definida a partir de sus “Orbitales Atómicos”, las moléculas también poseen una descripción orbitalaria análoga, conformada por los llamados “Orbitales Moleculares” (OMs). Si bien hoy no aprenderemos en detalle la forma en que se construyen los mismos, la idea general es que los OMs se arman combinando los orbitales atómicos de los átomos que conforman la molécula en cuestión.



La manera con que habitualmente se representan es a través de los llamados “Diagramas de Orbitales Moleculares”.

A continuación, se presenta el mismo para la molécula de H<sub>2</sub>:



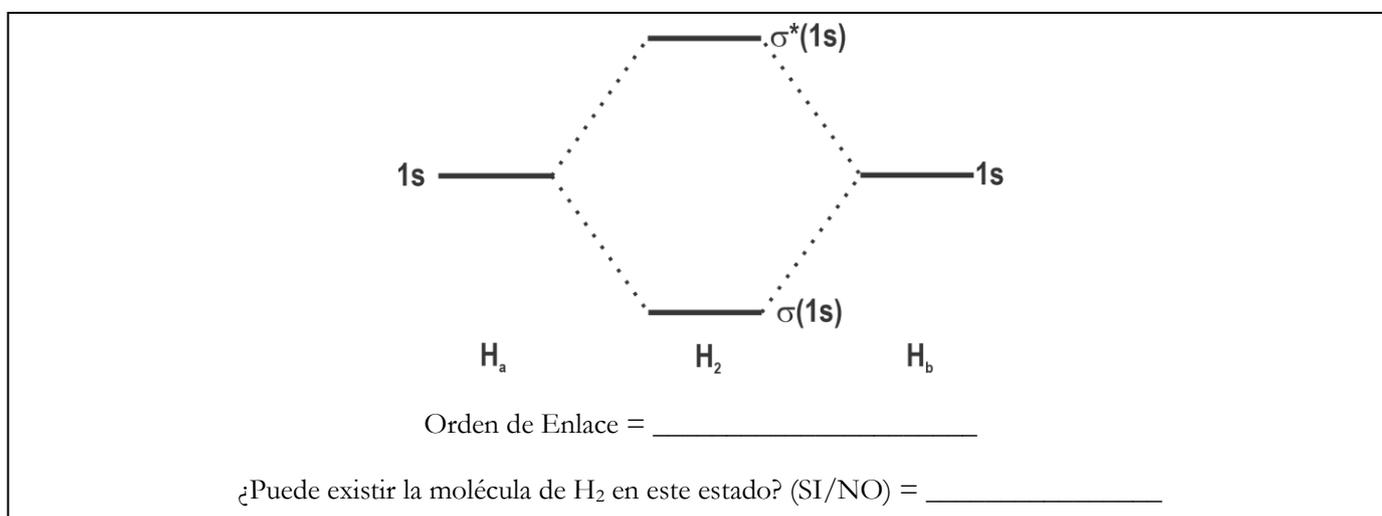
**Figura 2.** Diagrama de Orbitales Moleculares (OMs) del H<sub>2</sub>.

Para analizar este diagrama debemos tener en cuenta lo siguiente:

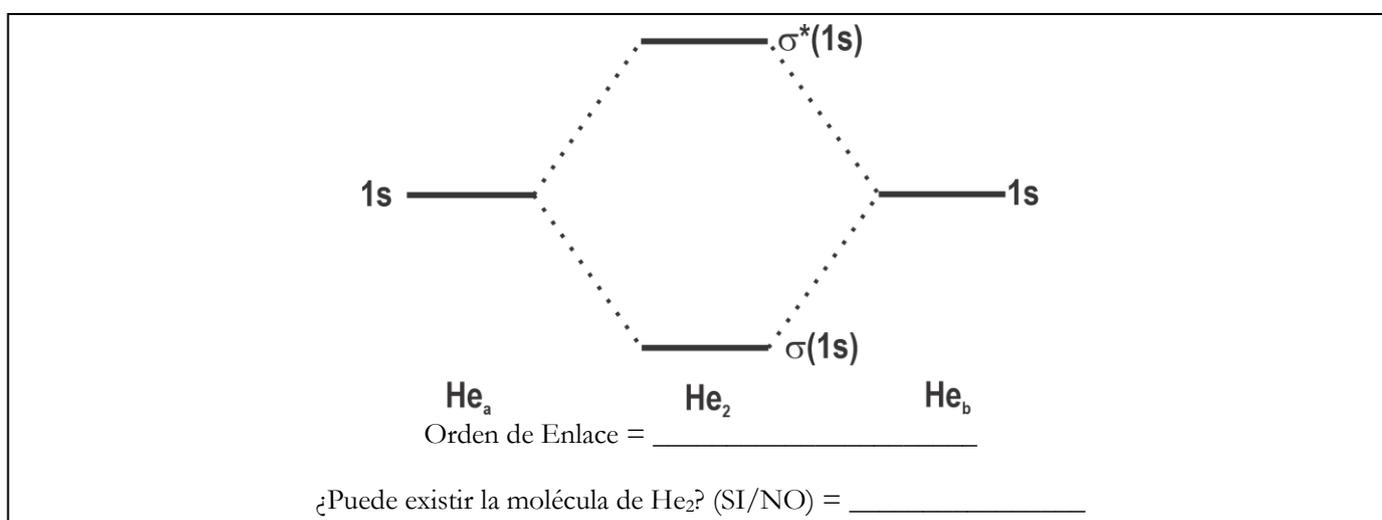
- Verticalmente el diagrama ordena orbitales de acuerdo con su energía.
- Horizontalmente, el diagrama puede pensarse compuesto por tres zonas:
  - A la **izquierda** y la **derecha** está la información energética de los **átomos** que conforman la molécula (H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub> respectivamente, cada uno aportando su orbital de valencia 1s).
  - En el **centro** está la información energética de la **molécula** en cuestión (H<sub>2</sub>, con los orbitales moleculares llamados  $\sigma(1s)$  y  $\sigma^*(1s)$ ).
- Los orbitales de la molécula ( $\sigma(1s)$  y  $\sigma^*(1s)$ ) se llenan con la cantidad de electrones aportada por los átomos (1 electrón por cada hidrógeno, lo cual da lugar a 2 electrones en total), de acuerdo a las reglas presentadas anteriormente para hallar el estado fundamental de un sistema.
- Con líneas punteadas se busca describir qué orbitales atómicos dieron origen a los diferentes orbitales moleculares.
- Los orbitales moleculares tienen nombres específicos asociados a sus formas (simetría). Por qué se los rotula de esta manera está por fuera de los alcances de este examen, pero sí destacaremos que los orbitales que poseen un asterisco (\*) se denominan “**orbitales antienlazantes**” y los que no lo poseen se denominan “**orbitales enlazantes**”.



- Se define el **ORDEN DE ENLACE** (OE), mediante la ecuación  $OE = \frac{N - N^*}{2}$ , siendo  $N$  el número de electrones ubicados en orbitales moleculares enlazantes y  $N^*$  el número de electrones ubicados en orbitales moleculares antienlazantes. La molécula de  $H_2$  posee un orden de enlace de 1 ( $OE = \frac{N - N^*}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$ )
  - El Orden de Enlace se vincula al tipo de enlace de una molécula. Por ejemplo, en la molécula de  $H_2$  el donde  $OE=1$  se traduce en el enlace simple H-H. Análogamente, un  $OE=2$  está vinculado a un enlace doble, y así continuando.
- (c) Agrega electrones en el diagrama que se presenta a continuación para construir algún un estado excitado del  $H_2$ . Calcula el Orden de Enlace para esta especie y determina si puede existir como tal.



- (d) A continuación, se presenta el diagrama de OMs para la molécula de  $He_2$ . Describe el estado fundamental de esta molécula llenándolo con electrones. Calcula el Orden de Enlace y determina si la misma puede existir como tal.

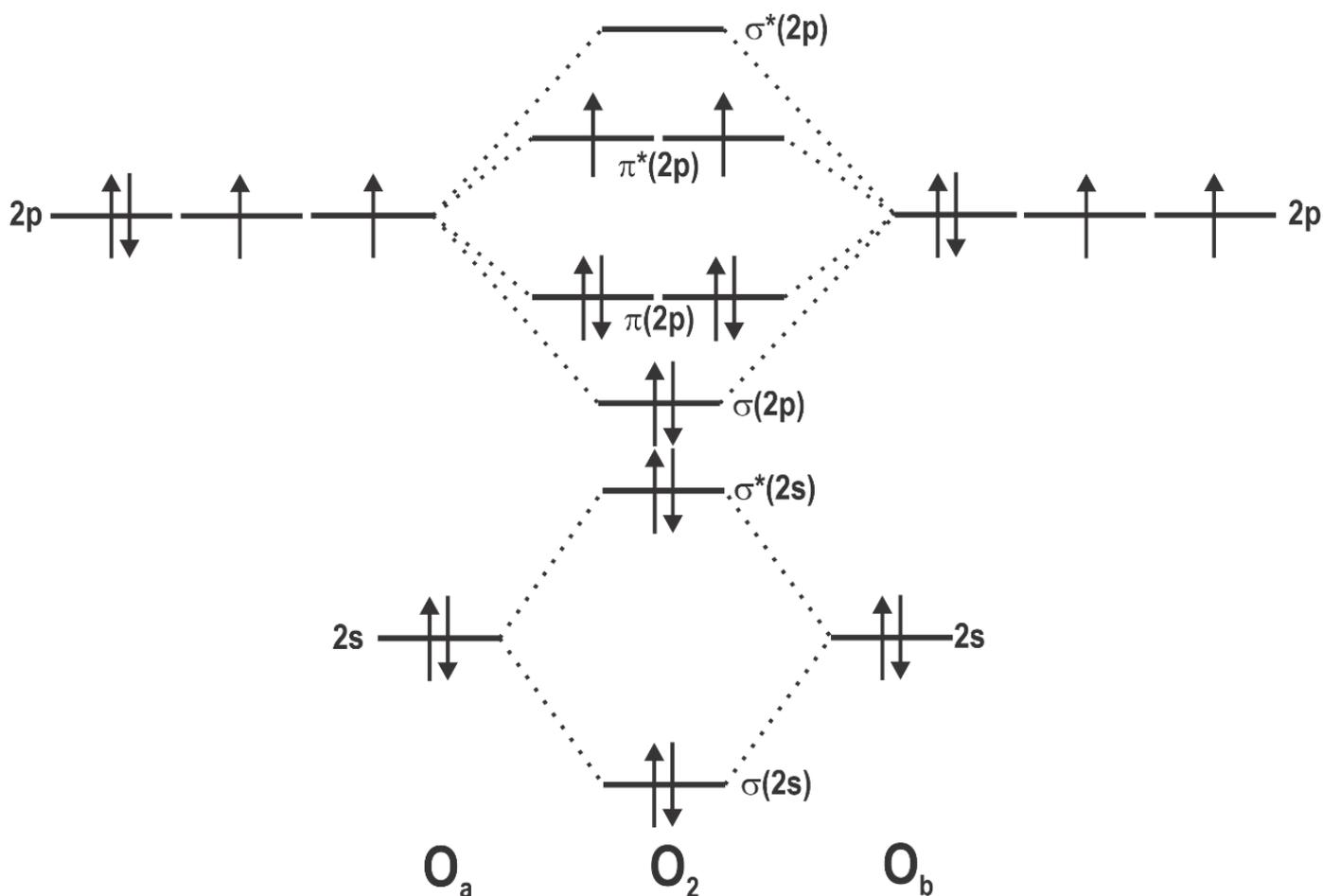




(e) ¿Cuál de las siguientes especies presentará un enlace simple? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- |      |                               |                          |
|------|-------------------------------|--------------------------|
| i.   | He <sub>2</sub>               | <input type="checkbox"/> |
| ii.  | He <sub>2</sub> <sup>+</sup>  | <input type="checkbox"/> |
| iii. | He <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | <input type="checkbox"/> |
| iv.  | He <sub>2</sub> <sup>3+</sup> | <input type="checkbox"/> |
| v.   | He <sub>2</sub> <sup>4+</sup> | <input type="checkbox"/> |

El siguiente diagrama de Orbitales Moleculares corresponde a la molécula de O<sub>2</sub>. El mismo está simplificado y se construyó incluyendo sólo los orbitales y electrones de valencia.



**Figura 3.** Diagrama de OMs del O<sub>2</sub>.



(f) Compara la información que se infiere del diagrama anterior con la obtenida de analizar la molécula de O<sub>2</sub> empleando estructuras de Lewis. Para esto, marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una!

- i.* Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un doble enlace.
- ii.* Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un simple enlace.
- iii.* La estructura de Lewis del O<sub>2</sub> muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace simple.
- iv.* La estructura de Lewis del O<sub>2</sub> muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace triple.
- v.* A diferencia del diagrama de OMs, la estructura de Lewis no predice que la molécula posea electrones desapareados.
- vi.* Al igual que el diagrama de OMs, la estructura de Lewis predice que la molécula poseerá electrones desapareados.
- vii.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital sp<sup>2</sup>.
- viii.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital p.
- ix.* El diagrama de OMs predice que la molécula poseerá electrones desapareados, mientras que la Lewis predice que todos los electrones libres quedan apareados en un orbital sp<sup>3</sup>.

(g) ¿Cómo esperas que sea, comparativamente, el Orden de Enlace y la longitud de enlace O-O (d<sub>O-O</sub>) en las moléculas de O<sub>2</sub> y [O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (anión peróxido)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* OE(O<sub>2</sub>) > OE ([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>) ; d<sub>O-O</sub>(O<sub>2</sub>) > d<sub>O-O</sub>([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)
- ii.* OE(O<sub>2</sub>) > OE ([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>) ; d<sub>O-O</sub>(O<sub>2</sub>) < d<sub>O-O</sub>([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)
- iii.* OE(O<sub>2</sub>) < OE ([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>) ; d<sub>O-O</sub>(O<sub>2</sub>) > d<sub>O-O</sub>([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)
- iv.* OE(O<sub>2</sub>) < OE ([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>) ; d<sub>O-O</sub>(O<sub>2</sub>) < d<sub>O-O</sub>([O<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>)



(h) Completa con electrones los siguientes diagramas de orbitales moleculares para el  $O_2$  describiendo estados excitados que cumplan con las propiedades solicitadas. Nota que en los diagramas presentados en el recuadro fue recortada la parte de los átomos para simplificar la presentación.

$\sigma^*(2p)$	$\sigma^*(2p)$	$\sigma^*(2p)$
$\pi^*(2p)$	$\pi^*(2p)$	$\pi^*(2p)$
$\pi(2p)$	$\pi(2p)$	$\pi(2p)$
$\sigma(2p)$	$\sigma(2p)$	$\sigma(2p)$
$\sigma^*(2s)$	$\sigma^*(2s)$	$\sigma^*(2s)$
$\sigma(2s)$	$\sigma(2s)$	$\sigma(2s)$
<b>estado excitado 1</b>	<b>estado excitado 2</b>	<b>estado excitado 3</b>

Características solicitadas para los estados excitados:

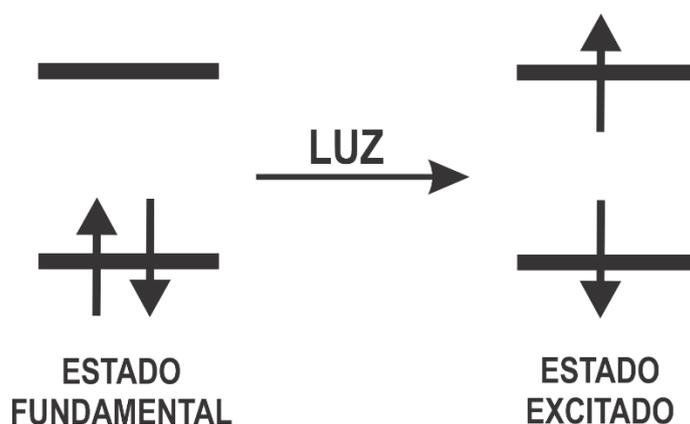
El **estado excitado 1** posee el mismo orden de enlace que el estado fundamental.  
El **estado excitado 2** no posee electrones desapareados.  
El **estado excitado 3** posee una longitud de enlace mayor a la del estado fundamental.



### Ejercicio 2: Poblando los Estados Excitados (25 Puntos)

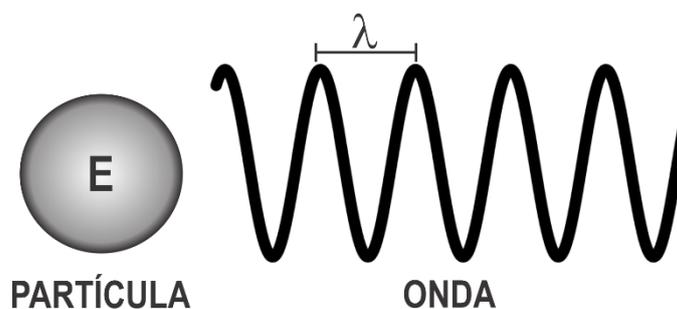
En el ejercicio anterior analizamos las diferentes maneras en que se pueden distribuir los electrones de un sistema en un conjunto de orbitales, con lo cual definimos el concepto de estados electrónicos.

Lo que buscaremos analizar en este ejercicio es la forma en que una molécula, estando en su **estado fundamental**, cambie su descripción electrónica y pase a estar en un dado **estado excitado**. Si bien hay varias maneras de conseguir esto, el método más común es a través de la absorción de luz, como se esquematiza a continuación:



#### Parte I: ¿Qué es exactamente la luz?

Así como la materia está compuesta por Protones, Electrones y Neutrones, la luz está compuesta por “**Fotones**”, los cuales presentan las siguientes propiedades:



**Figura 1.** Fotones pensados como partículas de energía  $E$  u ondas de longitud de onda  $\lambda$ .

- Los fotones presentan una propiedad cuántica conocida como “dualidad onda-partícula”. Son, **en simultáneo**, partículas y ondas, y pueden ser analizados y estudiados de cualquiera de las dos maneras.
- Al pensarlos como partículas, podemos imaginarlos como cuerpos materiales que se mueven por el espacio, caracterizados por una dada Energía  $E$  (ver Figura 1).



- Al pensarlos como ondas, podemos imaginarlos como una onda que atraviesa el espacio, caracterizada por su longitud de onda  $\lambda$  (ver Figura 1).
- Las dos visiones se vinculan por la expresión  $E = \frac{hc}{\lambda}$ , que describe que una partícula de energía  $E$  puede asociarse a una onda de longitud de onda  $\lambda$  (ver Figura 1). En la ecuación anterior,  $h$  y  $c$  son la *constante de Planck* y la *velocidad de la luz* respectivamente, y valen  $h = 6,62 \times 10^{-34}$  J.s y  $c = 3 \times 10^8$  m.s<sup>-1</sup>.

(a) Calcula la energía de un mol de fotones (en kJ/mol) cuya longitud de onda es 500 nm (nm = “nanometros”; 1 nm = 10<sup>-9</sup> m).

E = \_\_\_\_\_ kJ/mol

El ojo humano es capaz de detectar y diferenciar fotones de diferentes longitudes de onda, en el rango de  $\lambda$  entre 300 y 800 nm. Cuando los fotones impactan contra nuestra retina, nuestro ojo envía una señal nerviosa al cerebro que es traducida como un dado color. Por ejemplo, un rayo de luz formado por fotones de 550 nm (217 kJ/mol) tiene color verde, uno de 700 nm (170 kJ/mol) es de color rojo y uno de 400 nm (300 kJ/mol) es violeta, tal como se muestra a continuación en lo que se conoce como el “espectro de luz visible”.

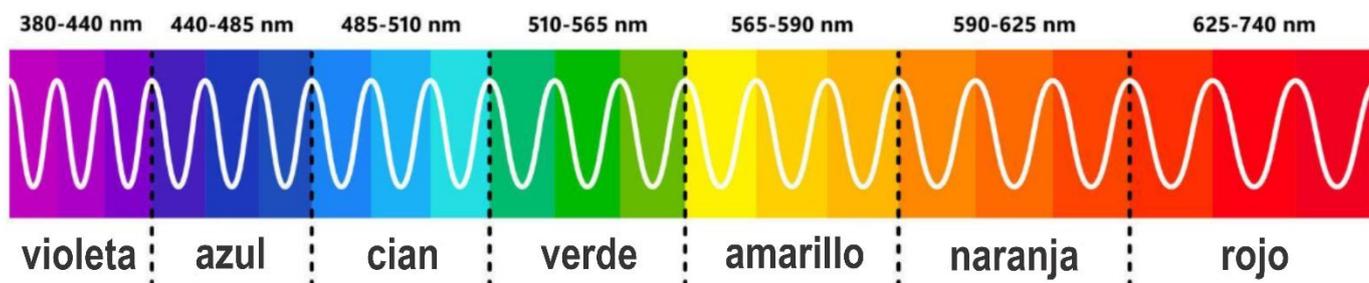


Figura 2. Espectro de luz visible, con los diferentes colores asociados a los rangos de longitud de onda de los fotones.



(b) Imagina que dispones de diferentes Láseres que generan luz de los siguientes colores. ¿Cuál entrega fotones de mayor energía? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

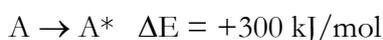
- |      |         |                          |
|------|---------|--------------------------|
| i.   | Naranja | <input type="checkbox"/> |
| ii.  | Verde   | <input type="checkbox"/> |
| iii. | Rojo    | <input type="checkbox"/> |
| iv.  | Azul    | <input type="checkbox"/> |

(c) Teniendo en cuenta que la energía de los enlaces químicos en compuestos orgánicos en promedio vale 250 kJ/mol, ¿es posible emplear luz visible para realizar reacciones químicas? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- |      |                                                                                                                  |                          |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| i.   | Si, ya que la luz visible posee fotones con energía suficiente para romper enlaces químicos.                     | <input type="checkbox"/> |
| ii.  | No, ya que la luz visible no posee fotones con energía suficiente para romper enlaces químicos.                  | <input type="checkbox"/> |
| iii. | Si, ya que la luz de longitud de onda más larga es suficientemente energética como para romper enlaces químicos. | <input type="checkbox"/> |
| iv.  | No, ya que la luz de longitud de onda más larga no posee energía suficiente para romper enlaces químicos.        | <input type="checkbox"/> |

Parte II: El proceso de absorción. La visión microscópica

Imaginemos una molécula (“A”) que se encuentra en su estado fundamental. Nuestro objetivo es cambiar su descripción electrónica por la de un estado excitado, cuya energía se encuentra 300 kJ/mol por encima de la del estado fundamental. Abreviaremos a la molécula en su estado excitado como “A\*”.



La energía requerida para producir la **transición** entre A y A\* podría ser aportada por un fotón, pero para que el mismo pueda ser absorbido para realizar el proceso, se debe cumplir lo siguiente:

1. La energía del fotón debe ser **exactamente** el valor de  $\Delta E$ . Fotones de menor energía o de mayor energía a la necesaria para realizar la transición, no podrán ser absorbidos por la molécula.
2. Aún teniendo la energía correcta, un fotón podría no poder usarse para producir la transición, ya que dicho proceso podría estar intrínsecamente prohibido por las llamadas “**Reglas de Selección**”, que son un



conjunto de reglas y normas (deducidas de la química cuántica), que habilitan (o no) diferentes tipos de transiciones entre estados electrónicos.

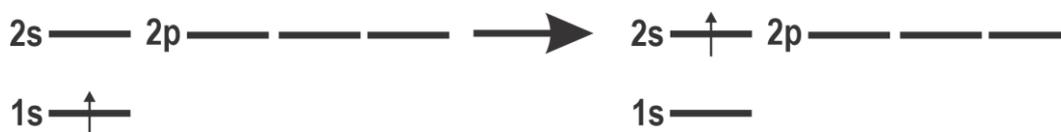
Las reglas de selección no son siempre iguales si no que cambian de un sistema a otro. A modo de ejemplo, para que un fotón pueda ser absorbido por un átomo para producir una transición electrónica, deben cumplirse requerimientos especiales vinculados a los números cuánticos ( $n$ ,  $l$ ,  $m_L$  y  $s$ ) de los orbitales sobre los que se producen los “saltos electrónicos”:

- 1- Para que una transición esté habilitada, el estado excitado debe tener la misma cantidad de electrones desapareados que el estado fundamental ( $\Delta S = 0$ ).
- 2- Para que una transición esté habilitada, el electrón debe “saltar” a un orbital que cumpla que  $\Delta l = \pm 1$  ( $l$  es el número cuántico angular, el que define que el orbital sea s, p, d, etc).

(d) Completa los siguientes esquemas con la información faltante en cada caso.

TRANSICIÓN 1:

Indica la identidad del átomo y si la transición está prohibida o permitida



Átomo = \_\_\_\_\_

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = \_\_\_\_\_

TRANSICIÓN 2:

Indica la identidad del átomo y si la transición está prohibida o permitida



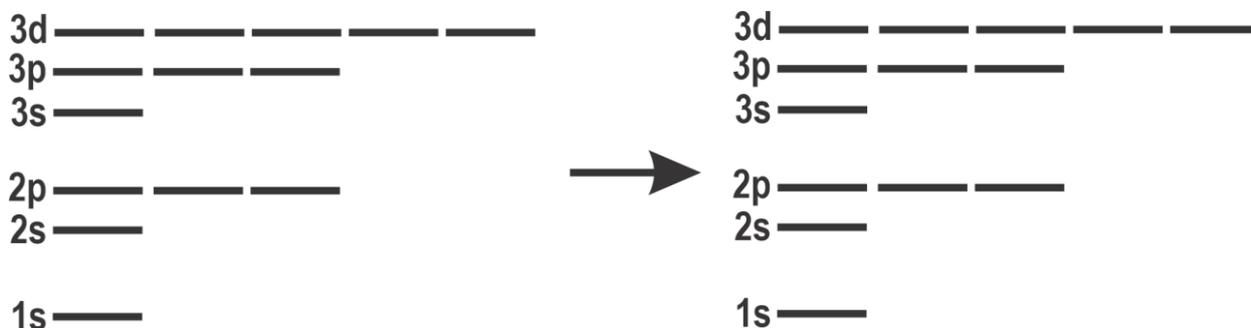
Átomo = \_\_\_\_\_

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = \_\_\_\_\_



TRANSICIÓN 3:

Completa el esquema con electrones

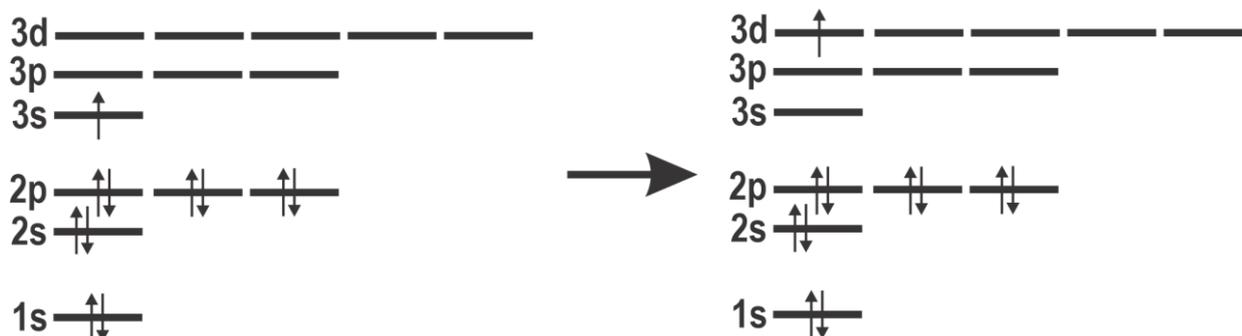


Átomo = **Boro**

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = **Sí**

TRANSICIÓN 4:

Indica la identidad del átomo y si la transición está prohibida o permitida



Átomo = \_\_\_\_\_

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = \_\_\_\_\_

La energía de los orbitales del átomo de hidrógeno depende sólo del número cuántico principal de los mismos ( $n$ ), y puede calcularse empleando la ecuación de Rydberg  $E_n = -\frac{R_H}{n^2}$ . Aquí,  $R_H$  es la *constante de Rydberg*, y vale  $2,18 \times 10^{-18}$  J.

- (e) Para un átomo de hidrógeno, describe la estructura electrónica del estado excitado de menor energía que puede obtenerse empleando luz, y determina la longitud de onda (en nm) que debe poseer un fotón para producir esta transición.



Descripción del estado electrónico excitado de menor energía:

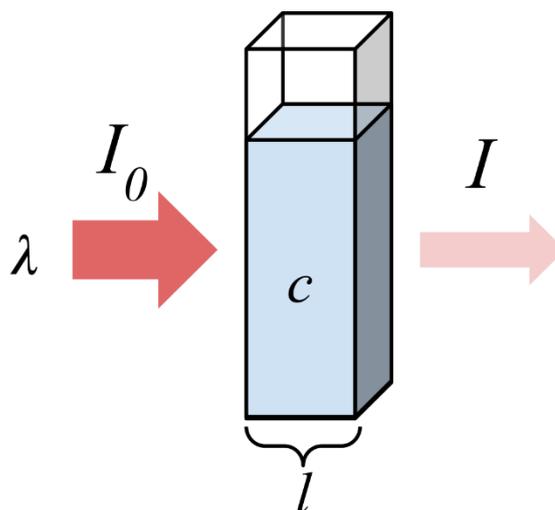
Cálculo de la longitud de onda que debe poseer un fotón para producir la transición:

$\lambda =$  \_\_\_\_\_ nm

*Parte III: Experimentando con la luz. La visión macroscópica*

La metodología con que experimentalmente se analiza la interacción entre la materia y la luz visible se conoce con el nombre de “espectroscopía visible”, y dicha interacción se cuantifica mediante un instrumento llamado “espectrofotómetro”.

A continuación, se describe el procedimiento experimental que se produce dentro de un espectrofotómetro:



**Figura 3.** Esquema general de un experimento de espectrofotometría visible

- 1- Se coloca una solución de la muestra de concentración “ $c$ ” a analizar en un recipiente (cubeta) de un material que deje pasar la luz (plástico, vidrio o cuarzo). La cubeta tiene un ancho fijo “ $l$ ”, que llamaremos “camino óptico” (ver **Figura 3**).
- 2- A un lado de la cubeta se coloca una fuente luminosa que genera luz de una dada longitud de onda  $\lambda$  y cierta intensidad  $I_0$  (la intensidad se cuantifica a partir de la cantidad de moles de fotones que irradia la fuente y se cuantifica empleando la unidad “Einsteins”). Este haz de luz se hace pasar por la cubeta, atravesando la solución a lo largo del camino óptico.
- 3- Al otro lado de la cubeta se coloca un dispositivo “detector” capaz de contar fotones, que cuantifica la intensidad de luz que logró atravesar la muestra,  $I$ .
- 4- La magnitud que se usa para cuantificar la cantidad de luz absorbida por la muestra se conoce con el nombre de “**Absorbancia**” ( $A$ ), y se calcula según

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Heinrich Lambert y August Beer descubrieron, a finales del siglo XIX, que en un experimento de espectrofotometría la absorbancia de una dada muestra es proporcional a la concentración de la muestra ( $c$ ) y al camino óptico de la cubeta ( $l$ ). La constante de proporcionalidad se conoce como la “absortividad molar” ( $\epsilon$ ). Matemáticamente, estas observaciones se traducen en la llamada Ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon.l.c$$



- (f) Se irradió con luz de 525 nm ( $I_0 = 6,25 \times 10^{-3}$  Einsteins) una solución acuosa de  $\text{KMnO}_4$ , cuantificándose en el detector  $1,13 \times 10^{-3}$  Einsteins. Sabiendo que para este compuesto  $\epsilon = 2070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y que en el experimento se empleó una cubeta de 1cm de camino óptico, calcula la concentración de la muestra.

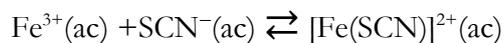
$$[\text{KMnO}_4] = \text{_____ M}$$

- (g) ¿Por qué la absorbancia depende del camino óptico y la concentración de la muestra? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Porque al aumentar el camino óptico o la concentración, aumenta la energía de los estados excitados involucrados en las transiciones.
- ii.* Porque al aumentar el camino óptico o la concentración, aumenta la cantidad de moléculas capaces de interactuar con la luz entregada por la fuente luminosa, disminuyendo la cantidad de luz que atraviesa la cubeta.
- iii.* Porque al aumentar el camino óptico o la concentración, disminuye la energía de los estados excitados involucrados en las transiciones.
- iv.* Porque al aumentar el camino óptico o la concentración, aumenta la cantidad de moléculas capaces de interactuar con la luz entregada por la fuente luminosa, aumentando la cantidad de luz que atraviesa la cubeta.



Por adición de KSCN a una solución de  $\text{Fe}^{3+}$  puede prepararse el complejo rojo  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , según:



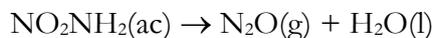
- (h) A 1L de solución  $10^{-3}$  M de  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$  se le agregaron  $10^{-3}$  moles de KSCN. A la solución resultante se le midió la absorbancia empleando  $\lambda = 450$  nm y se encontró que  $A = 0,475$ . Asumiendo que sólo el complejo  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  absorbe luz apreciablemente a esta longitud de onda, calcula la constante de equilibrio de la reacción  $\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + \text{SCN}^{-}(\text{ac}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . Datos:  $\epsilon_{450 \text{ nm}} = 4750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $l = 1 \text{ cm}$ .

$K =$  \_\_\_\_\_



**Ejercicio 3: Que se apague la luz (por un rato) (30 Puntos)**

La nitramida  $\text{NO}_2\text{NH}_2$  descompone lentamente en solución acuosa a 298K de acuerdo con la reacción:



- (a) Describe la estructura electrónica de la nitramida empleando el modelo de Lewis y la Teoría de Enlace de Valencia. Para eso, completa la información solicitada en el recuadro siguiente. En caso de que consideres que algún átomo no hibridice, o que no haya algún tipo de enlace de los descriptos, escribe explícitamente “NO” en la línea correspondiente.

Estructura de Lewis de la molécula  $\text{NO}_2\text{NH}_2$

Análisis por Teoría de Enlace de Valencia de la molécula  $\text{NO}_2\text{NH}_2$

Hibridización de los átomos de O = \_\_\_\_\_

Hibridización del átomo de N unido a O = \_\_\_\_\_

Hibridización del átomo de N unido a H = \_\_\_\_\_

Hibridización de los átomos de H = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\sigma$  N-O = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\sigma$  N-O = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\pi$  N-O = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\pi$  N-O = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\sigma$  N-N = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\sigma$  N-N = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\pi$  N-N = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\pi$  N-N = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\sigma$  N-H = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\sigma$  N-H = \_\_\_\_\_

Cantidad de enlaces  $\pi$  N-H = \_\_\_\_\_ Orbitales involucrados en los enlaces  $\pi$  N-H = \_\_\_\_\_



Se realizaron experimentos cinéticos y se encontró que la Ley experimental de velocidad para la descomposición de la nitramida obedece la siguiente ecuación:

$$v = \frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k \frac{[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$$

(b) Si se estudia el proceso de descomposición en una “solución buffer”, que se encarga de mantener constante el pH de la solución a lo largo de la reacción, ¿cómo esperas que se comporte esta cinética? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

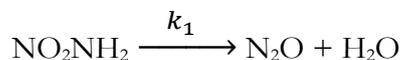
- i.* Se comportará como si fuese un proceso de orden 0 en nitramida, con una constante de velocidad aparente  $k' = k \frac{[NO_2NH_2]}{[H_3O^+]}$
- ii.* Se comportará como si fuese un proceso de orden 1 en nitramida con una constante de velocidad aparente  $k' = \frac{k}{[H_3O^+]}$
- iii.* Experimentalmente se verá la misma dependencia con nitramida y protones.
- iv.* Experimentalmente no se observará reacción ya que los protones no pueden reaccionar por culpa de la solución buffer.

(c) Demuestra que la reacción es de orden 1 en  $[OH^-]$ .

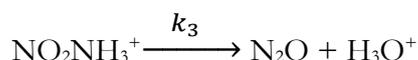


En busca de justificar las observaciones experimentales, se propusieron 3 Mecanismos para describir el proceso.

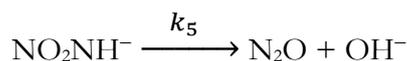
### Mecanismo 1



### Mecanismo 2



### Mecanismo 3



(d) Determina si las siguientes afirmaciones son Verdaderas o Falsas. Para esto, escribe dentro de los recuadros correspondientes las letras “V” (Verdadero) o “F” (Falso).

- i.* El Mecanismo 1 propone una descomposición intramolecular concertada muy poco probable debido a que los reordenamientos intramoleculares son muy energéticos.
- ii.* El Mecanismo 1 no incluye al  $\text{H}_3\text{O}^+$ , especie que forma parte de la Ley experimental de velocidad, y por lo tanto es incorrecto.
- iii.* El Mecanismo 2 plantea al  $\text{H}_3\text{O}^+$  como intermediario lo cual es incorrecto ya que su concentración aparece en la Ley de Velocidad.
- iv.* El Mecanismo 2 no es consistente con la Ley de velocidad experimental ya que a partir del mismo se infiere que el proceso debería ser de orden 1 en  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ .
- v.* El Mecanismo 3 propone que la nitramida se comporta como un ácido cuya constante de acidez vale  $K_a = \frac{k_4}{k_{-4}}$ .
- vi.* En el Mecanismo 3 la reacción final entre  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  no involucra a la nitramida (o sus derivados), y por lo tanto podría no haberse agregado.



- (e) Decide cuál de los mecanismos es consistente con la Ley de velocidad experimental, y resuelve el mismo para demostrarlo. Expresa la constante de velocidad de la ley experimental  $k$  en función de las constantes de los pasos del mecanismo elegido.

Mecanismo Elegido = \_\_\_\_\_

Resolución del Mecanismo y arribo a la Ley de Velocidad:

Expresión de  $k$  en función de las constantes del mecanismo

$k =$  \_\_\_\_\_

- (f) ¿En qué medio la nitramida descompone más rápidamente? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* En medio ácido.
- ii.* En medio básico.
- iii.* Tanto en medio básico como ácido se acelera la descomposición.
- iv.* La descomposición es independiente del pH.

<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>



Se midió la concentración de nitramida en el tiempo para un experimento de descomposición realizado en una solución buffer que aseguró que pH=4 durante todo el proceso. Los resultados se presentan a continuación:

t / min	0	6	12	18	24	30	36	42	48	54	60
[NO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] / M	1,61	1,28	1,02	0,81	0,64	0,51	0,40	0,32	0,25	0,20	0,16

(g) Determina la constante de velocidad,  $k$ , del proceso de descomposición de la nitramida. Recuerda que

$$v = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]} \text{ ¡No olvides colocar sus unidades!}$$

$k =$  \_\_\_\_\_ (recuerda colocarle unidades)



(h) Calcula el tiempo de vida media del proceso de descomposición de la nitramida a pH=7. Recuerda que

$$v = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$$

Si no pudiste calcular el ítem anterior, asume que  $k = 400 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$ .

$$t_{1/2} (\text{pH} = 7) = \text{_____} \text{ min}$$

(i) Suponiendo que el proceso se realiza a pH=4 y 298K empleando 10 mL de una solución 1,61M en nitramida, y que el gas  $N_2O$  que se libera se escapa completamente de la solución y se colecta en un recipiente de  $V = 1\text{L}$  previamente evacuado, encuentra una expresión analítica para la presión parcial de  $N_2O$  ( $p(N_2O)$ ) en función del tiempo. ¿Cuánto vale la presión de  $N_2O$  cuando la reacción se completa ( $p(N_2O, \infty)$ )?. Recuerda que  $v = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$ . Si no pudiste calcular el ítem (f), asume que  $k = 400 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$ .



33<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
NIVEL 2  
EXAMEN

**RESERVADO PARA LA OAQ**



**Ejercicio 4: El cambio climático existe (20 Puntos)**

La concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera se ha incrementado drásticamente durante este siglo y se predice que continuará en ascenso. En el año 2023, se ha encontrado que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es alrededor de 440 ppm, lo cual equivale a una presión parcial de  $4,40 \times 10^{-4}$  atm.

- (a) Calcula cuánto valdrá la concentración molar de CO<sub>2</sub> disuelto en agua destilada equilibrada con la atmósfera. Datos: La constante de Henry para el CO<sub>2</sub> vale  $K_H(\text{CO}_2, 298\text{K}) = 0,0343 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$

$$[\text{CO}_2(\text{ac})] = \text{_____ M}$$

La tabla que se presenta a continuación muestra algunos valores termodinámicos relevantes para el CO<sub>2</sub> y especies relacionadas.

	CO <sub>2</sub> (ac)	H <sub>2</sub> O(l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ac)	H <sup>+</sup> (ac)
$\Delta G_f^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-386,2	-237,2	-587,1	0,00
$\Delta H_f^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-412,9	-285,8	-691,2	0,00

- (b) Calcula  $\Delta G^\circ$  y la constante de equilibrio para el proceso  $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$  a 298K.

$$\Delta G^\circ = \text{_____ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad K_{\text{c}q} = \text{_____}$$



- (c) Un vaso con agua destilada **se deja equilibrar con la atmósfera** a 25°C. Calcula el pH de este sistema. Asume que la especie  $\text{HCO}_3^-(\text{ac})$  no es capaz de desprotonarse. Si no pudiste calcular los ítems anteriores, considera que  $[\text{CO}_2(\text{ac})] = 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$  y que la constante de equilibrio del proceso  $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$  vale  $4 \times 10^{-7}$ .

pH = \_\_\_\_\_

- (d) Calcula el  $\Delta S^\circ$  del proceso  $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$ . Si no pudiste calcular el ítem (b), asume que para este proceso  $\Delta G^\circ = 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta S^\circ = \text{_____} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



- (e) Asumiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  no cambian apreciablemente con la temperatura, estima el valor de la constante de equilibrio para el proceso  $\text{CO}_2(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{ac}) + \text{H}^+(\text{ac})$  a  $60^\circ\text{C}$ . Si no pudiste calcular el ítem anterior, asume que  $\Delta G^\circ = 36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\circ = -100 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$K_{eq}(60^\circ\text{C}) = \underline{\hspace{2cm}}$$

- (f) Por acción de la luz, las moléculas de  $\text{CO}_2$  pueden descomponer y formar especies químicas muy reactivas, como puede ser el compuesto  $\text{C}_5\text{O}_5$ . Propone una estructura de Lewis razonable para esta especie.

Felicidades. Llegaste al final :)



33<sup>a</sup> Olimpíada Argentina de Química  
**CERTAMEN NACIONAL**  
NIVEL 2  
EXAMEN

**RESERVADO PARA LA OAQ**



**ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES**

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i P_T$	$C_i = K_H \cdot p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción <math>aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)</math>, <math>K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}</math></p>		
$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$	$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K$	$k = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$
<p>Para una reacción <math>aA \rightarrow bB</math>, <math>v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n</math></p>		

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes ordenes 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  $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$