



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 (20 Puntos, 110 Marcas)

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:

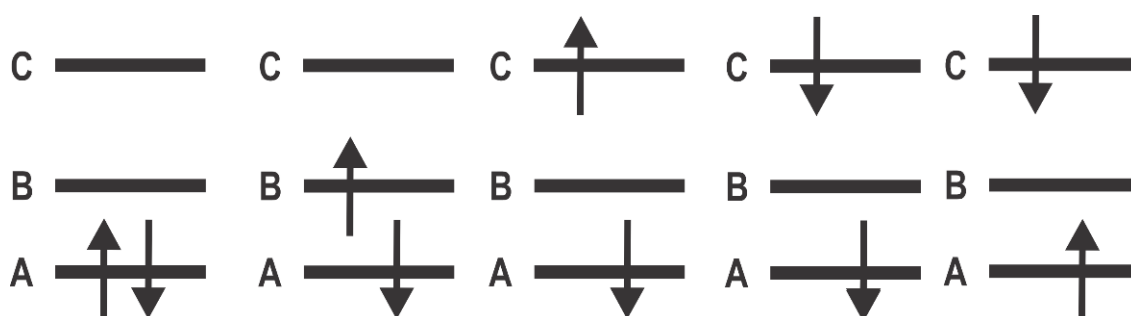
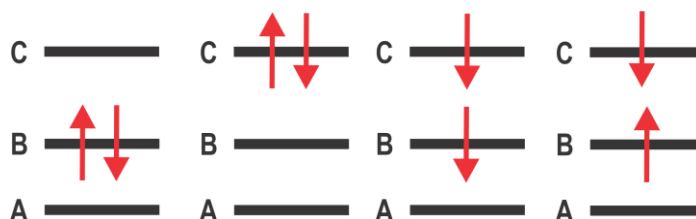


Figura 1. Algunas formas *diferentes* de acomodar 2 electrones en 3 orbitales.

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)



Se presentan sólo algunas posibilidades, pero los estudiantes pueden dibujar otras.
2,5 marcas parciales por cada estado. Los estados que no cumplan el principio de exclusión de Pauli sacan 0 marcas.

10 marcas por contar la cantidad de estados correcta.

20 MARCAS TOTALES

Cantidad **TOTAL** de formas de acomodar 2 electrones en los 3 orbitales (A, B y C) = _____15_____

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.

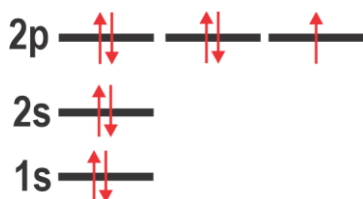
Con esto en mente, se deduce que el primer estado presentado en la **Figura 1** (el de más a la izquierda) representa el **estado fundamental** de nuestra molécula hipotética. A todos los otros estados (cada uno tiene una energía mayor a la del estado fundamental), los llamaremos “**estados excitados**”.

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

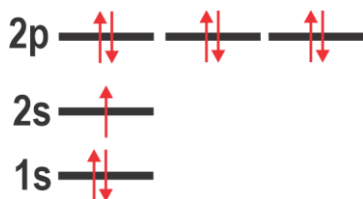


- (b) La configuración electrónica del átomo de nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^5$. Realiza un esquema energético de estos orbitales y llena el mismo con electrones, representando para este átomo el estado fundamental, algún estado excitado, y una descripción electrónica que no respete el principio de exclusión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

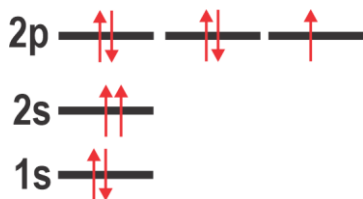
Estado Fundamental del átomo de Nitrógeno: 5 Marcas



Algún Estado Excitado del átomo de Nitrógeno: 5 Marcas



Estructura electrónica inválida por no respetar el principio de exclusión de Pauli para el átomo de Nitrógeno: 5 Marcas



15 Marcas totales

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 H₂:

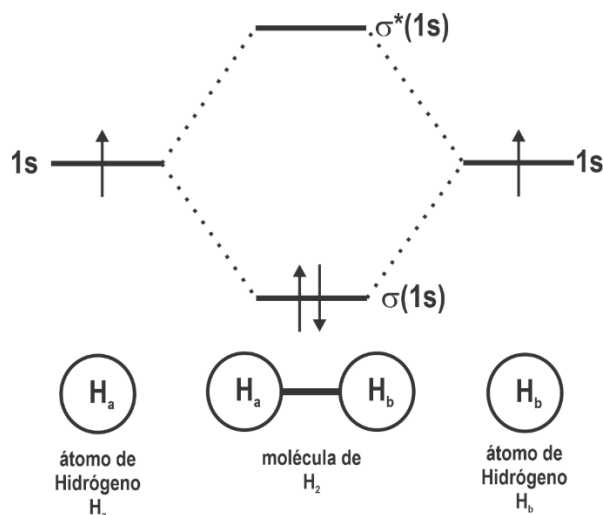


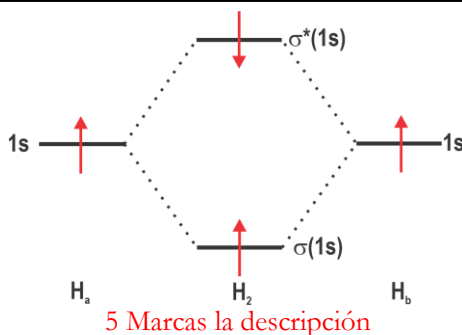
Figura 2. Diagrama de Orbitales Moleculares (OMs) del H₂.

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_a y H_b respectivamente, cada uno aportando su orbital de valencia 1s).
 - En el **centro** está la información energética de la **molécula** en cuestión (H₂, 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.



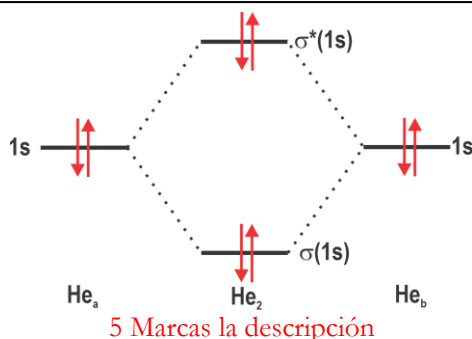
5 Marcas la descripción

Orden de Enlace = 0 3 Marcas

¿Puede existir la molécula de H_2 en este estado? (SI/NO) = NO 2 Marcas

10 Marcas totales

- (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.



5 Marcas la descripción

Orden de Enlace = 0 3 Marcas

¿Puede existir la molécula de He_2 ? (SI/NO) = NO 2 Marcas

10 Marcas totales



(e) ¿Cuál de las siguientes especies presentará un enlace simple? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **5 Marcas**

i.	He ₂	<input type="checkbox"/>
ii.	He ₂ ⁺	<input type="checkbox"/>
iii.	He ₂ ²⁺	<input checked="" type="checkbox"/>
iv.	He ₂ ³⁺	<input type="checkbox"/>
v.	He ₂ ⁴⁺	<input type="checkbox"/>

El siguiente diagrama de Orbitales Moleculares corresponde a la molécula de O₂. El mismo está simplificado y se construyó incluyendo sólo los orbitales y electrones de valencia.

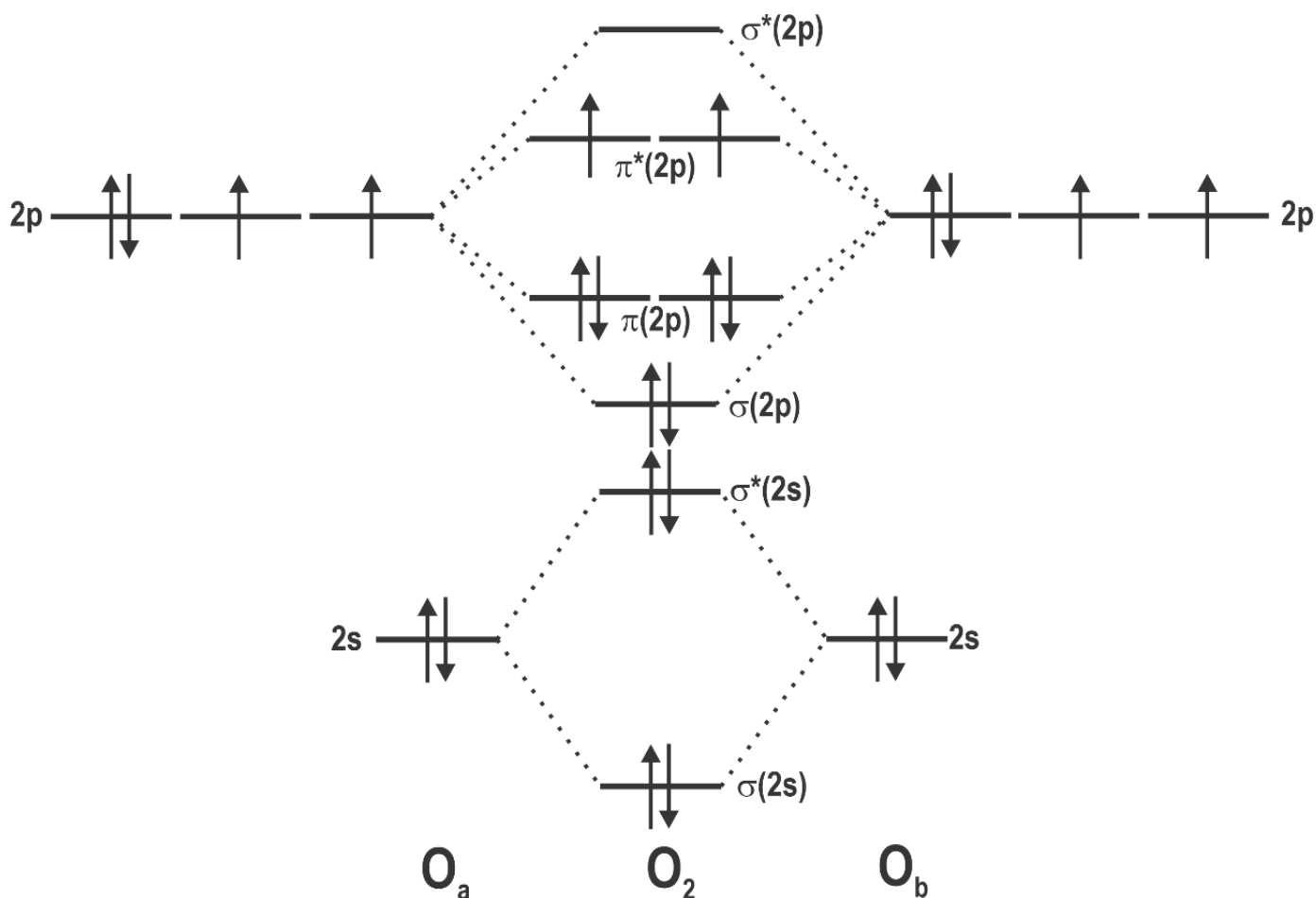


Figura 3. Diagrama de OMs del O₂.



(f) Compara la información que se infiere del diagrama anterior con la obtenida de analizar la molécula de O₂ empleando estructuras de Lewis. Para esto, marca con una cruz (X) la(s) respuesta(s) que consideres correcta(s). ¡Puede ser más de una! 5 M cada una. -5M por incorrecta. La nota mínima es 0. 10M total

- | | | |
|-------|--|-------------------------------------|
| i. | Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un doble enlace. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| ii. | Tanto la estructura de Lewis como el Diagrama de OMs infieren que la molécula tiene un simple enlace. | <input type="checkbox"/> |
| iii. | La estructura de Lewis del O ₂ muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace simple. | <input type="checkbox"/> |
| iv. | La estructura de Lewis del O ₂ muestra un doble enlace mientras que el diagrama de OMs predice un enlace triple. | <input type="checkbox"/> |
| v. | A diferencia del diagrama de OMs, la estructura de Lewis no predice que la molécula posea electrones desapareados. | <input checked="" type="checkbox"/> |
| vi. | Al igual que el diagrama de OMs, la estructura de Lewis predice que la molécula poseerá electrones desapareados. | <input type="checkbox"/> |
| 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 ² . | <input type="checkbox"/> |
| 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. | <input type="checkbox"/> |
| 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 ³ . | <input type="checkbox"/> |

(g) ¿Cómo esperas que sea, comparativamente, el Orden de Enlace y la longitud de enlace O-O (d_{O-O}) en las moléculas de O₂ y [O₂]²⁻ (anión peróxido)? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- | | | |
|------|--|-------------------------------------|
| i. | OE(O ₂) > OE ([O ₂] ²⁻) ; d _{O-O} (O ₂) > d _{O-O} ([O ₂] ²⁻) | <input type="checkbox"/> |
| ii. | OE(O ₂) > OE ([O ₂] ²⁻) ; d _{O-O} (O ₂) < d _{O-O} ([O ₂] ²⁻) | <input checked="" type="checkbox"/> |
| iii. | OE(O ₂) < OE ([O ₂] ²⁻) ; d _{O-O} (O ₂) > d _{O-O} ([O ₂] ²⁻) | <input type="checkbox"/> |
| iv. | OE(O ₂) < OE ([O ₂] ²⁻) ; d _{O-O} (O ₂) < d _{O-O} ([O ₂] ²⁻) | <input type="checkbox"/> |

10 Marcas



(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.

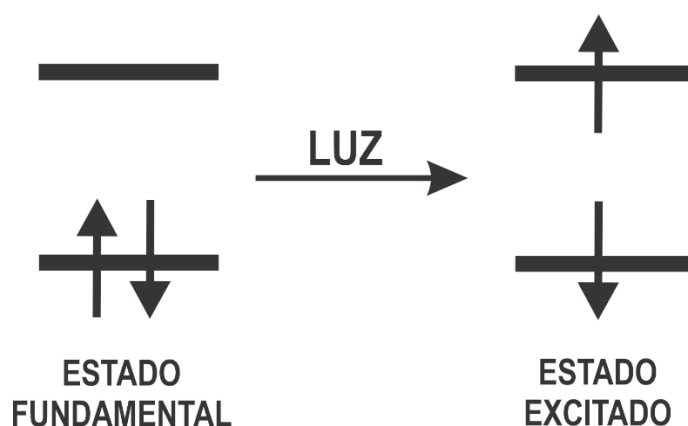
estado excitado 1	estado excitado 2	estado excitado 3
<p>10 M cada estado. Obviamente hay otras posibilidades. 30 Marcas Totales <u>Características solicitadas para los estados excitados:</u></p> <p>El estado excitado 1 posee el mismo orden de enlace que el estado fundamental. El estado excitado 2 no posee electrones desapareados. El estado excitado 3 posee una longitud de enlace mayor a la del estado fundamental.</p>		



Ejercicio 2: Poblando los Estados Excitados (25 Puntos, 100 Marcas)

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:

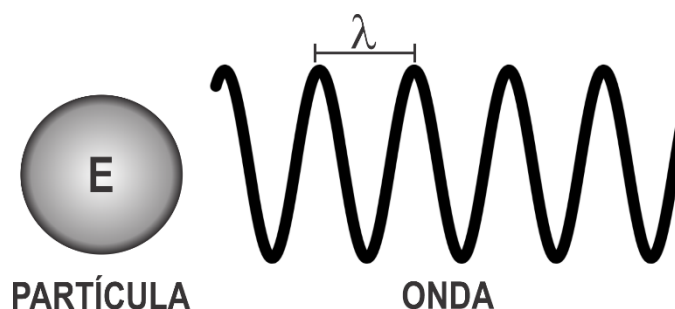


Figura 1. Fotones pensados como partículas de energía E u ondas de longitud de onda λ .

- 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 λ (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 λ (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⁻¹.

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

$$E = hc/\lambda$$

$$E = (6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \times (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / (500 \times 10^{-9} \text{ m}) = 3,972 \times 10^{-19} \text{ J} = 3,972 \times 10^{-21} \text{ kJ}$$
$$N_A \cdot E = (6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \times (3,972 \times 10^{-21} \text{ kJ}) = 239,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

10 Marcas. -5 marcas por no hacerlo por mol de fotones.

$$E = \underline{\hspace{2cm} 239,1 \hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$$

El ojo humano es capaz de detectar y diferenciar fotones de diferentes longitudes de onda, en el rango de λ 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”.

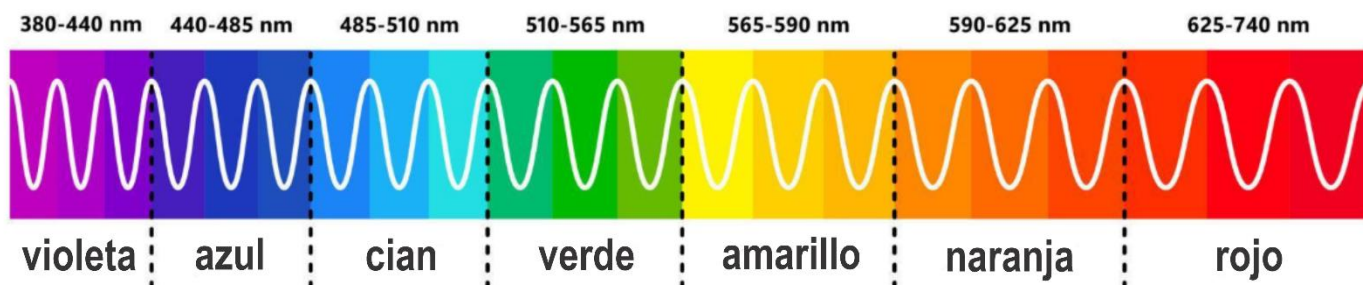


Figura 2. Espectro de luz visible, con los diferentes colores asociados a los rangos de longitud de onda de los fotones.



(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. **5 Marcas**

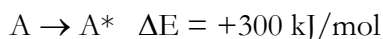
- | | | |
|------|---------|-------------------------------------|
| i. | Naranja | <input type="checkbox"/> |
| ii. | Verde | <input type="checkbox"/> |
| iii. | Rojo | <input type="checkbox"/> |
| iv. | Azul | <input checked="" type="checkbox"/> |

(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. **5 Marcas**

- | | | |
|------|--|-------------------------------------|
| i. | Si, ya que la luz visible posee fotones con energía suficiente para romper enlaces químicos. | <input checked="" 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 ΔE . 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.

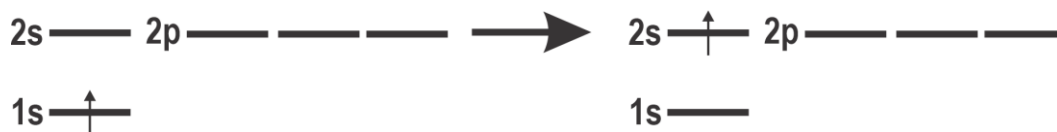
Las reglas de selección no son siempre iguales si no que cambian de un sistema a otro. A modo de ejemplo, para que un fotón pueda ser absorbido por un átomo para producir una transición electrónica, deben cumplirse requerimientos especiales vinculados a los números cuánticos (n , l , m_l y s) de los 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. **24 Marcas Totales**

TRANSICIÓN 1:

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

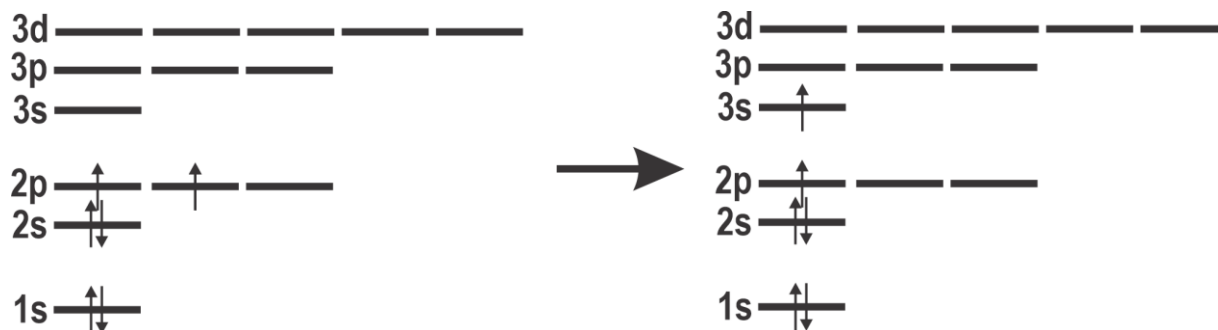


Átomo = H 3M

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = NO 3M

TRANSICIÓN 2:

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



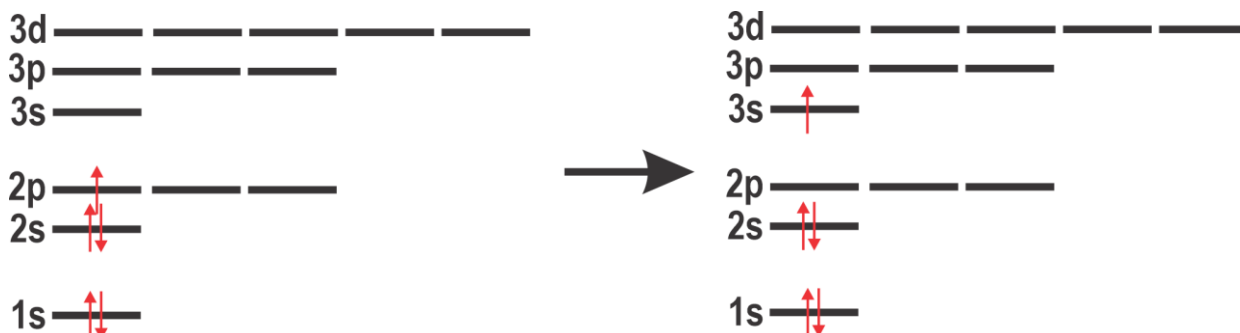
Átomo = C 3M

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = SI 3M



TRANSICIÓN 3:

Completa el esquema con electrones (3M cada estado)

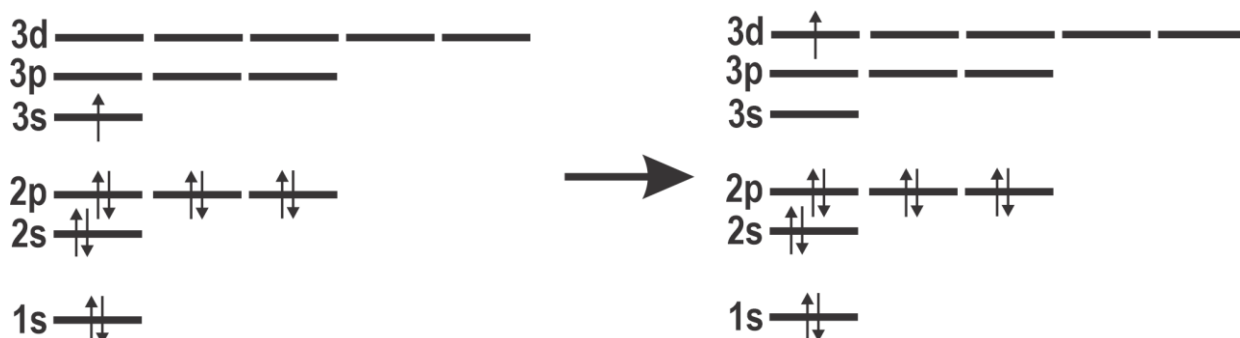


Átomo = **Boro**

¿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 = Na 3M

¿Es posible realizar esta transición empleando luz? (SI/NO) = NO 3M

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:



5 Marcas describir correctamente la transición

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

Para producir la transición, el electrón “salta” del orbital $1s \rightarrow 2p$. La energía de la transición se calculará como la diferencia de energía entre los orbitales, o sea, $\Delta E = E(2p) - E(1s)$
Calculo en primer lugar la energía de estos empleando la ecuación de Rydberg.:

$$E(2p) = -R_H/(2)^2 = -5,45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E(1s) = -R_H/(1)^2 = -2,18 \times 10^{-18} \text{ J}$$

3 M CADA CALCULO

$$\Delta E = E(2p) - E(1s) = (-5,45 \times 10^{-19} \text{ J}) - (-2,18 \times 10^{-18} \text{ J}) = 1,635 \times 10^{-18} \text{ J}$$

5 M OBTENER ΔE

Busco la longitud de onda asociada a esa energía:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{E} = \frac{(6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3 \times 10^8 \text{ m/s})}{(1,635 \times 10^{-18} \text{ J})} = 1,214 \times 10^{-7} \text{ m} = 121,4 \text{ nm}$$

5M CALCULAR LA ENERGÍA DE LA TRANSICIÓN
21 MARCAS TOTALES

$$\lambda = \underline{\hspace{2cm}} 121,4 \underline{\hspace{2cm}} \text{ nm}$$

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:

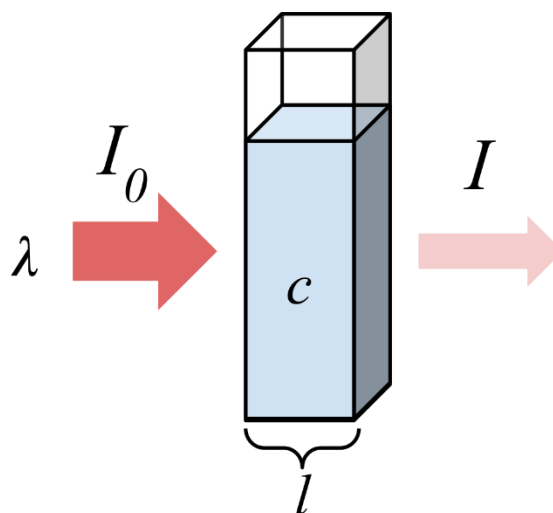


Figura 3. Esquema general de un experimento de espectrofotometría visible

- 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 λ 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” (ϵ). 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 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.

Con la información de I_0 y de I calculo la absorbancia

$$A = -\log(1,13 \times 10^{-3} / 6,25 \times 10^{-3}) = 0,74$$

Conociendo la absorbancia, puedo entrar a la Ley de Beer y calcular la concentración de la muestra

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$$0,74 = (2070 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \times (1\text{cm}) \times c$$

$$c = 3,59 \times 10^{-4} \text{ M}$$

5 Marcas calcular A, 5 Marcas por calcular c. **10 Marcas totales**

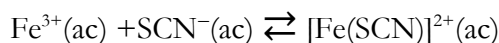
$$[\text{KMnO}_4] = \underline{\quad 3,59 \times 10^{-4} \quad} \text{ M}$$

- (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. **5 Marcas**

- 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 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: $\epsilon_{450 \text{ nm}} = 4750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $l = 1 \text{ cm}$.

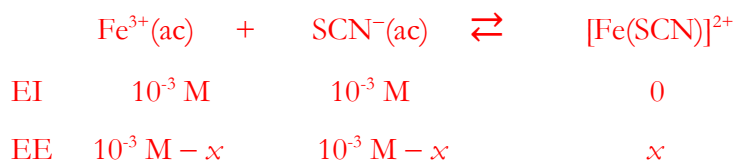
Teniendo en cuenta que sólo el complejo absorbe en 450 nm, entonces con la absorbancia de la solución puedo calcular su concentración:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot ([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})$$

$$([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}) = 0,475 / [(4750 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}) \times (1 \text{ cm})] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

5 Marcas

El resto es un problema de equilibrio clásico en el cual conozco la concentración del producto en el equilibrio y las concentraciones iniciales de los reactivos.



5 marcas plantear el vínculo estequiométrico entre las especies en el equilibrio.

Como conozco la concentración del complejo en el equilibrio, entonces $x = 10^{-4} \text{ M}$ y por lo tanto

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 10^{-3} \text{ M} - 10^{-4} \text{ M} = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SCN}^{-}]_{\text{eq}} = 10^{-3} \text{ M} - 10^{-4} \text{ M} = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})_{\text{eq}} = 10^{-4} \text{ M}$$

6 marcas calcular las concentraciones de Fe^{3+} y SCN^{-} en el equilibrio (3M cada cuenta)

$$\text{Finalmente, } K = (10^{-4} \text{ M}) / (9 \times 10^{-4} \text{ M})^2 = 123$$

4 Marcas Calcular K

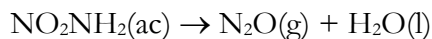
20 MARCAS TOTALES

$$K = \underline{\hspace{2cm}} 123 \underline{\hspace{2cm}}$$



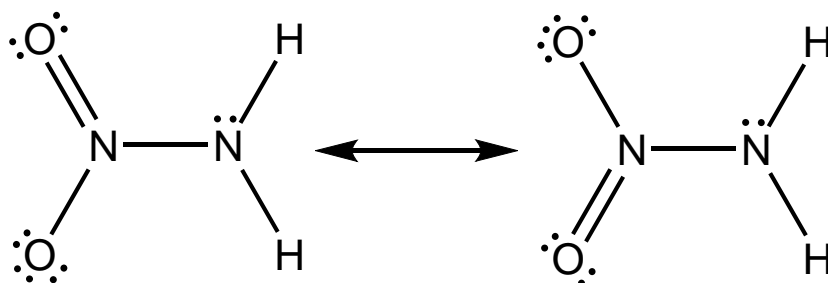
Ejercicio 3: Que se apague la luz (por un rato) (25 Puntos, 195 Marcas)

La nitramida NO_2NH_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. **30 MARCAS TOTALES**

Estructura de Lewis de la molécula NO_2NH_2



14 Marcas. -7 Marcas si dibuja solo una de las resonantes.

Análisis por Teoría de Enlace de Valencia de la molécula NO_2NH_2

1Marca cada casillero. 16 Marcas toda esta sección

Hibridización de los átomos de O = NO

Hibridización del átomo de N unido a O = sp^2

Hibridización del átomo de N unido a H = sp^3

Hibridización de los átomos de H = NO

Cantidad de enlaces σ N-O = 2 Orbitales involucrados en los enlaces σ N-O = sp^2 -p

Cantidad de enlaces π N-O = 1(2) Orbitales involucrados en los enlaces π N-O = p-p

Cantidad de enlaces σ N-N = 1 Orbitales involucrados en los enlaces σ N-N = sp^2 - sp^3

Cantidad de enlaces π N-N = 0 Orbitales involucrados en los enlaces π N-N = NO

Cantidad de enlaces σ N-H = 2 Orbitales involucrados en los enlaces σ N-H = sp^3 -s

Cantidad de enlaces π N-H = 0 Orbitales involucrados en los enlaces π N-H = NO



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. **10 Marcas**

- 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 $[OH^-]$.

La demostración es muy sencilla

$$v = \frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$$

Teniendo en cuenta que $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, entonces

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

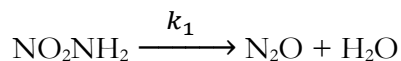
De ese modo, se evidencia que la velocidad del proceso obedece un orden 1 en OH^- .
5 Marcas vincular H_3O^+ y OH^- vía K_w , 5 Marcas por reemplazar en la ecuación de velocidad y llegar al orden 1.

10 MARCAS TOTALES

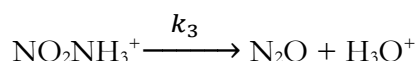
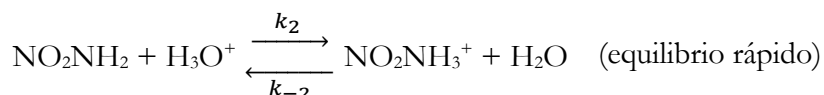


En busca de justificar las observaciones experimentales, se propusieron 3 Mecanismos para describir el proceso.

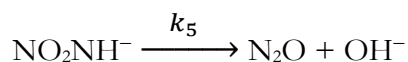
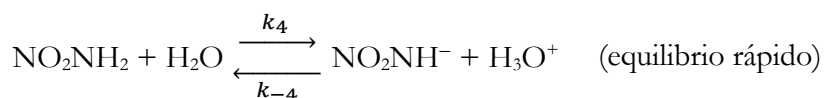
Mecanismo 1



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). **5 Marcas cada respuesta. 30 Marcas Totales.**

- i.* El Mecanismo 1 propone una descomposición intramolecular concertada muy poco probable debido a que los reordenamientos intramoleculares son muy energéticos. F
- ii.* El Mecanismo 1 no incluye al H_3O^+ , especie que forma parte de la Ley experimental de velocidad, y por lo tanto es incorrecto. V
- iii.* El Mecanismo 2 plantea al H_3O^+ como intermediario lo cual es incorrecto ya que su concentración aparece en la Ley de Velocidad. F
- 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
- v.* El Mecanismo 3 propone que la nitramida se comporta como un ácido cuya constante de acidez vale $K_a = \frac{k_4}{k_{-4}}$. V
- 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. F



- (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. **25 Marcas Totales**

Mecanismo Elegido = 3 5M

Resolución del Mecanismo y arribo a la Ley de Velocidad:

Escribo la velocidad como el proceso de aparición del producto N_2O , que sólo se genera en la segunda ecuación del mecanismo:

$$v = \frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k_5[NO_2NH^-]$$

NO_2NH^- es un intermediario de la reacción. Para expresar la velocidad en función de reactivos o productos (que puedo cuantificar más cómodamente), buscaré vincular su concentración a la de otras especies. Mirando el primer paso del mecanismo, está la clave, ya que se plantea el siguiente equilibrio

rápido:

$$K_{eq} = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{[NO_2NH^-][H_3O^+]}{[N_2ONH_2]} \Rightarrow [NO_2NH^-] = \frac{k_4}{k_{-4}} \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$$

Finalmente,

$$v = \frac{\Delta[N_2O]}{\Delta t} = k_5[NO_2NH^-] = \frac{k_5 k_4}{k_{-4}} \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]} = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$$

5M escribir bien la velocidad, 5M usar el preequilibrio, 5M resolver.

Expresión de k en función de las constantes del mecanismo

$$k = \frac{k_5 k_4}{k_{-4}} \quad \text{5 Marcas}$$

- (f) ¿En qué medio la nitramida descompone más rápidamente? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- 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.



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 ₂ NH ₂] / 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 $v = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$; No olvides colocar sus unidades! **40 Marcas Totales**

En primer lugar, los estudiantes ya saben que la reacción es de orden 1 en nitramida, lo cual simplifica mucho el análisis.

Si bien hay muchas formas de resolver este ejercicio, y habrá que revisar críticamente qué hace cada participante por su lado, la forma más sencilla es buscar en la tabla el valor de $t_{1/2}$ y a partir de ahí sacar la constante de velocidad.

Como se puede ver en la tabla, $t_{1/2} = 18$ minutos, con lo cual

$$k = \ln(2)/t_{1/2} = 0,0385 \text{ min}^{-1}$$

Ahora bien, esta es la constante de pseudoprimer orden en nitramida, ya que el pH está fijo en 4. Para obtener la constante intrínseca k , debo tener en cuenta lo siguiente:

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

$$k' = \frac{k}{[H_3O^+]} \Rightarrow k = k'[H_3O^+]$$

$$k = (0,0385 \text{ min}^{-1})(10^{-4} \text{ M}) = 3,85 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

20 Marcas llegar a la constante de velocidad a partir de $t_{1/2}$ u otra forma.

10 Marcas vincular correctamente la constante intrínseca con el pH

10 Marcas cuentas. Si no coloca unidades al final, restar 5 marcas.

$k =$ _____ $3,85 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ _____ (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 $k = 400 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$. **15 Marcas Totales**

Conociendo la constante intrínseca, puedo calcular la constante de pseudo-primer orden en nitramida a todo pH.

$$k' = \frac{k}{[H_3O^+]} = \frac{3,85 \times 10^{-6} \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}}{10^{-7} \text{ M}} = 38,5 \text{ min}^{-1}$$

Con esta constante de orden 1, calculo el $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0,018 \text{ min}$$

La reacción se acelera drásticamente al aumentar el pH. El tiempo de vida media pasa de 18 minutos (pH=4) a 1 segundo (pH=7).

10 Marcas el cálculo de k' a pH=7. 5 Marcas el cálculo de $t_{1/2}$

$$t_{1/2} (\text{pH} = 7) = \underline{\hspace{2cm}0,018\hspace{2cm}} \text{ min}$$

(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 ($p(N_2O, t \rightarrow \infty)$)?. Recuerda que $v = k \frac{[N_2ONH_2]}{[H_3O^+]}$. Si no pudiste calcular el ítem (f), asume que $k = 400 \text{ M}\cdot\text{min}^{-1}$. **25 Marcas Totales**

Este es el ítem pescador, para localizar al Oro 1. Para resolver esto, lo más importante es tener presente el vínculo estequiométrico entre el reactivo y el producto.

La reacción que se produce es la siguiente:





Por estequiometría, sabemos que se parte de N_0 moles de NO_2NH_2 , y que cada vez que se consumen x moles del reactivo, se generan x moles de N_2O . O sea:



$$t = 0 \quad N_R = N_0 \quad N_P = 0$$

$$t > 0 \quad N_R = N_0 - x \quad N_P = x$$

En la descripción anterior, N_R hacer referencia a los “moles de reactivo” (nitramida), y “ N_P ” a los moles de producto (N_2O). La ecuación más importante para las deducciones surge de notar que, para todo tiempo, se cumple la siguiente propiedad:

$$N_R(t) + N_P(t) = N_0$$

Aquí, N_0 es una constante que conozco, y $N_R(t)$ representa los moles de reactivo, que yo sé que evolucionan siguiendo una cinética de orden 1. De ese modo:

$$N_0 = N_0 \cdot \exp(-kt) + N_P(t)$$

$$N_P(t) = N_0[1 - \exp(-kt)]$$

Esto ya deja casi lista la respuesta. Sólo falta transformar $N_P(t)$ en $p(\text{N}_2\text{O}, t)$, para lo cual uso cases ideales:

$$p(\text{N}_2\text{O}, t) = N_P(t)(RT/V) = N_0[1 - \exp(-kt)](RT/V)$$

Algunos datos para poner números en los diferentes términos de la ecuación:

$$N_0 = C_0 \cdot V = (1,61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \times (10 \times 10^{-3} \text{ L}) = 0,0161 \text{ mol}$$

$$RT/V = 24,4 \text{ atm} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_0(RT/V) = 0,39 \text{ atm}$$

Finalmente

$$p(\text{N}_2\text{O}, t) = (0,39 \text{ atm})[1 - \exp(-kt)]$$

$$\text{A tiempo infinito, } p(\text{N}_2\text{O}, \infty) = 0,39 \text{ atm.}$$

Observación: No es necesario que los estudiantes sepan límites o el concepto del infinito para resolver esto.

Del mismo vínculo estequiométrico se deduce que si la reacción se completó, entonces $N_R = 0$ por lo que

$$N_P = N_0 = 0,0161 \text{ mol} \rightarrow p = 0,39 \text{ atm.}$$

Sobre el Marcaje: El ejercicio puede resolverse de muchas maneras, pero de seguro tendrán que realizar en algún momento del camino estos razonamientos, a los cuales les daremos puntos:

- 10 Marcas por vincular estequiométricamente nitramida y N_2O .
- 10 Marcas por adaptar las exponenciales de orden 1 al caso del análisis del producto.
- 5 puntos por todo lo relacionado a cuentas.

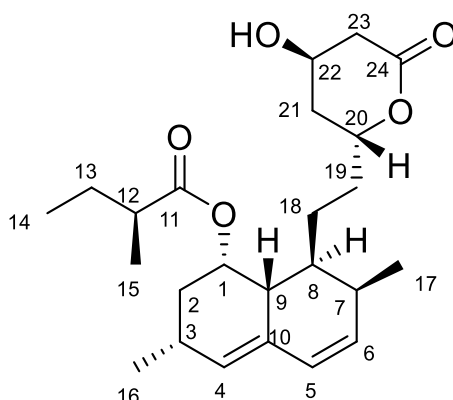
Si solamente calcula $p(\text{N}_2\text{O}, \infty)$ (y lo hace bien), darle 10 puntos.



Ejercicio 4: Química Orgánica (30 Puntos, 128 Marcas)

Parte I

La lovastatina es un metabolito fúngico aislado de cultivos de *Aspergillus terreus*. El compuesto es un potente agente anticolesterolémico. Inhibe la 3-hidroxi-3-metilglutaril coenzima A reductasa, enzima clave en la biosíntesis de colesterol. También estimula la producción de receptores de lipoproteína de baja densidad en el hígado. Es un fármaco miembro de la familia de las estatinas, usado para disminuir el colesterol y prevenir enfermedades cardiovasculares.



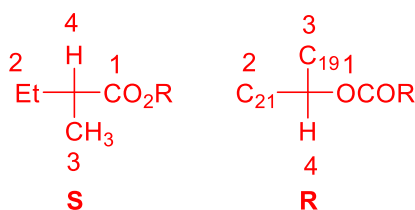
(a) Indique la cantidad de carbonos asimétricos

8

(b) Utilizando la numeración provista en la figura, especifique cuáles son los carbonos asimétricos: **8 marcas** entre a) y b). Restar 1 marca por cada C mal asignado (máximo 8)

C1, C3, C7, C8, C9, C12, C20, C22

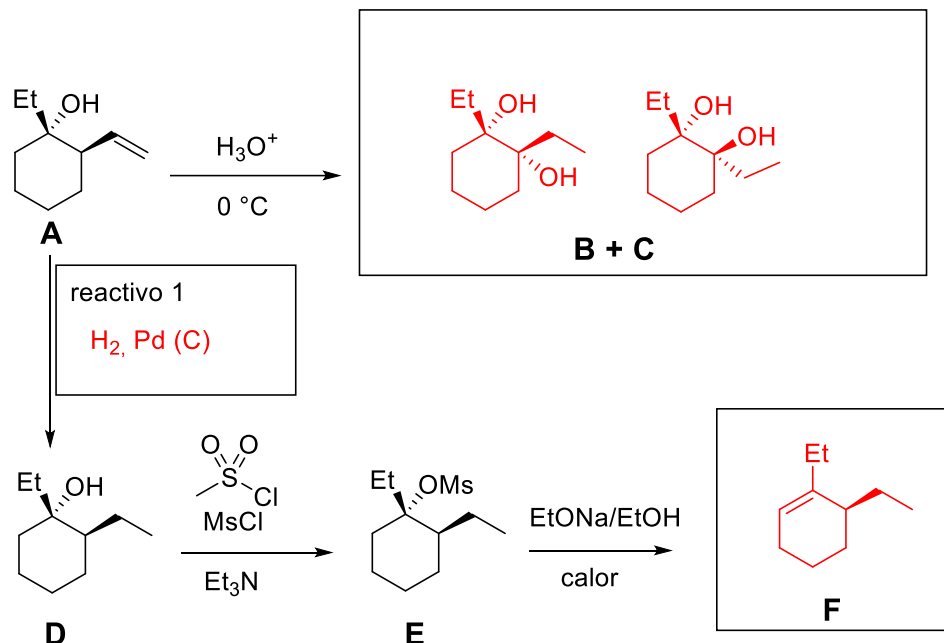
(c) En el recuadro que se presenta a continuación, asigna la configuración absoluta de C-12 y C-20 mostrando claramente la prioridad asignada a cada uno de los sustituyentes. **Total: 20 marcas (10 marcas c/u)**



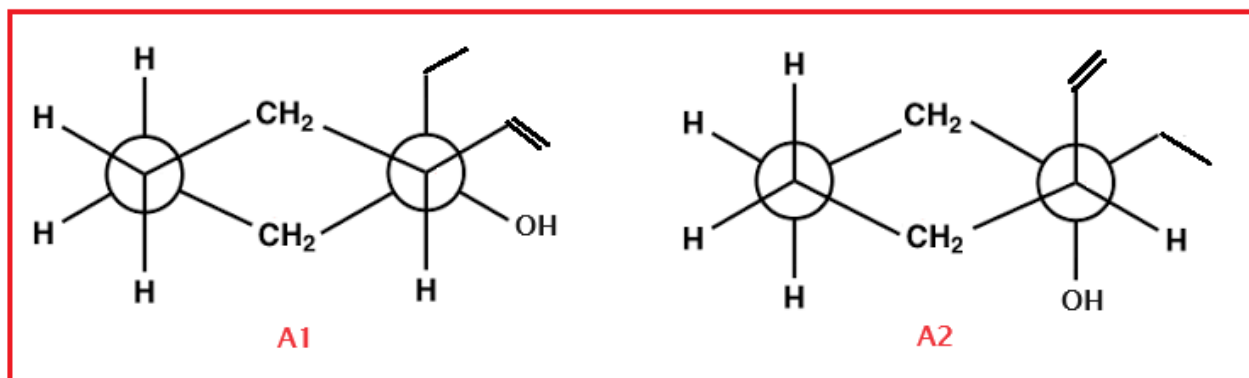


Parte II

Un compuesto A es sometido a la siguiente secuencia de reacciones:



- (a) Complete las siguientes proyecciones de Newman de manera que muestren las dos conformaciones silla posibles para el compuesto A. **Total: 20 marcas (10 marcas c/u)**



- (b) Indique cuál de ellas es la más estable **A1** 10 marcas

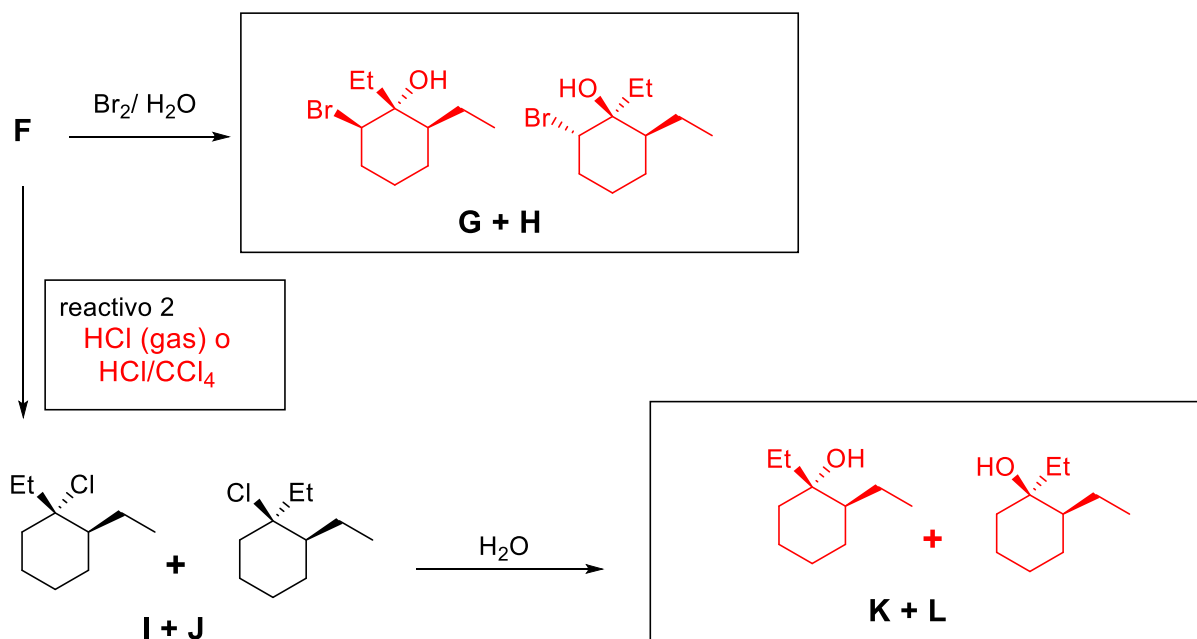
- (c) Complete el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos **B**, **C** y **F** y para el **reactivo 1**. Indique claramente la estereoquímica. **Total: 30 marcas (B y C: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta, reactivo 1: 10 marcas, F: 10 marcas o 4 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta)**



(d) Los compuestos **B** y **C** son poseen la misma fórmula molecular. Marque con una cruz la relación de isomería que hay entre ellos: **10 marcas**

- | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>i.</i> Enantiómeros | <input type="checkbox"/> |
| <i>ii.</i> Diastereómeros | <input checked="" type="checkbox"/> |
| <i>iii.</i> No son isómeros | <input type="checkbox"/> |
| <i>iv.</i> Isómeros constitucionales | <input type="checkbox"/> |

El compuesto **F** fue sometido a una serie de reacciones según se muestra en el siguiente esquema:



(e) Completa el esquema anterior proporcionando estructuras para los compuestos **G**, **H**, **K** y **L** y para el **reactivo 2**. Total: 30 marcas (G y H: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta, reactivo 2: 10 marcas, K y L: 5 marcas c/u o 2 marcas sin estereoquímica o con estereoquímica incorrecta)



33^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
RESPUESTAS

RESERVADO PARA LA OAQ



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$C_i = K_H p_i$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<p>Para una reacción $aA(g) + bB(g) \leftrightarrow cC(g) + dD(g)$, $K_p = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$</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 $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$</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 $x_i = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$