



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.

Ejercicio 1 (25 Puntos)

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es uno de los numerosos óxidos que pueden encontrarse en nuestra atmósfera. El mismo puede dimerizar a $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ según la reacción (1):



(a) Describe empleando estructuras de Lewis razonables, la estructura electrónica de las moléculas NO_2 y N_2O_4 .

Estructura(s) de Lewis del NO_2 :

Estructura(s) de Lewis del N_2O_4 :

(b) Empleando un modelo adecuado para predecir la geometría del NO_2 , analiza su estructura electrónica empleando la Teoría de Enlace de Valencia. ¿En qué tipo de orbital queda el electrón desapareado?. Si consideras que un átomo no hibridiza, escribe “NO”.

Hibridización del N: _____ Hibridización del O: _____

Número de enlaces σ : _____ Número de enlaces π : _____

Orbitales del N involucrados en el (los) enlace(s) σ : _____

Orbitales del O involucrados en el (los) enlace(s) σ : _____

Orbitales del N involucrados en el (los) enlace(s) π : _____

Orbitales del O involucrados en el (los) enlace(s) π : _____

Tipo de orbital en el que se aloja el electrón desapareado: _____



(c) A 298K, la dimerización procede con $\Delta G_{\text{rxn}}^{\circ} = -5,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

i. ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔH° para esta reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. $\Delta H^{\circ} > 0$ porque la reacción sólo implica la formación de un enlace.
- ii. $\Delta H^{\circ} < 0$ porque la reacción sólo implica la formación de un enlace.
- iii. $\Delta H^{\circ} \approx 0$ porque el proceso es reversible.
- iv. $\Delta H^{\circ} > 0$ porque la reacción sólo implica la ruptura de un enlace.
- v. $\Delta H^{\circ} < 0$ porque la reacción sólo implica la ruptura de un enlace.

<input type="checkbox"/>

ii. ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° para esta reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. $\Delta S^{\circ} > 0$ porque la reacción procede con aumento de la cantidad de partículas gaseosas.
- ii. $\Delta S^{\circ} < 0$ porque la reacción procede con aumento de la cantidad de partículas gaseosas.
- iii. $\Delta S^{\circ} \approx 0$ porque sólo se forma un nuevo enlace pero los átomos no cambian.
- iv. $\Delta S^{\circ} > 0$ porque la reacción procede con disminución de la cantidad de partículas gaseosas.
- v. $\Delta S^{\circ} < 0$ porque la reacción procede con disminución de la cantidad de partículas gaseosas.

<input type="checkbox"/>

iii. ¿Cómo debería modificarse la temperatura para que la reacción se vuelva no espontánea en condiciones estándar? Supón que ΔH y ΔS no varían con la temperatura. Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i. ΔG no varía con la temperatura.
- ii. ΔG se volverá más positivo al aumentar la temperatura debido al signo de ΔH .
- iii. ΔG se volverá más positivo al disminuir la temperatura debido al signo de ΔH .
- iv. ΔG se volverá más positivo al aumentar la temperatura debido al signo de ΔS .
- v. ΔG se volverá más negativo al disminuir la temperatura debido al signo de ΔS .

<input type="checkbox"/>



- (d) Si se parte de un mol de N_2O_4 a 1,0 atm de presión y 298K, calcula el porcentaje del N_2O_4 que se descompondrá una vez que el sistema alcance el equilibrio, teniendo en cuenta que a lo largo del proceso se mantiene la presión total constante e igual a 1,0 atm (modificando el volumen del recipiente).

Porcentaje de N_2O_4 descompuesta: _____ %



- (e) Teniendo en cuenta que para la reacción de dimerización el $\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = -58,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y suponiendo que ΔH y ΔS no varían con la temperatura, determina la temperatura a la cual en el equilibrio se descompondrían 0,332 moles de N_2O_4 . Supón que las condiciones iniciales son análogas a las del ejercicio anterior (1 mol de N_2O_4 inicial y se trabaja a presión constante).

Temperatura: _____ K



- (f) La disociación de N_2O_4 es un proceso de primer orden en N_2O_4 ($v=k[\text{N}_2\text{O}_4]^1$), con $k= 5,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Empezando de una concentración inicial de 0,10M, cuántos segundos le tomará al N_2O_4 descomponerse en un 20%?

Tiempo en que se descompone un 20% del N_2O_4 original = _____ s



Ejercicio 2 (25 Puntos)

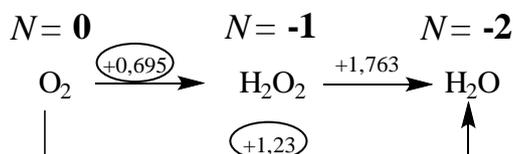
Además del uso de diagramas de Latimer y Pourbaix, es muy común para los químicos inorgánicos analizar las características de reactividad de los diferentes elementos empleando los llamados “Diagramas de Frost”.

Dichos diagramas, se construyen siguiendo de forma sistemática los pasos que se enumeran a continuación:

1. Tomar un diagrama de Latimer (ya sea en medio ácido o alcalino), y asignar los estados de oxidación (del elemento en cuestión) a todas las especies dentro del mismo. A dichos estados de oxidación los notaremos con la letra N . Es importante destacar que consideraremos el signo de los estados de oxidación para los cálculos posteriores.
2. Calcular el potencial de reducción que vincula a las diferentes especies del diagrama con la especie de estado de oxidación 0. Esto es, las cuplas $E^\circ(N \rightarrow 0)$ para $N > 0$ y $E^\circ(0 \rightarrow N)$ para $N < 0$.
3. Una vez calculados los diferentes potenciales que vinculan a todas las especies con la especie en estado de oxidación 0, calcular el valor $N \times E^\circ$.
4. Graficar ($N \times E^\circ$) vs N y unir las especies contiguas con rectas.

A modo de ejemplo, analizaremos el caso del oxígeno a pH ácido con algunas de sus especies. Para este sistema, el proceso sería el siguiente:

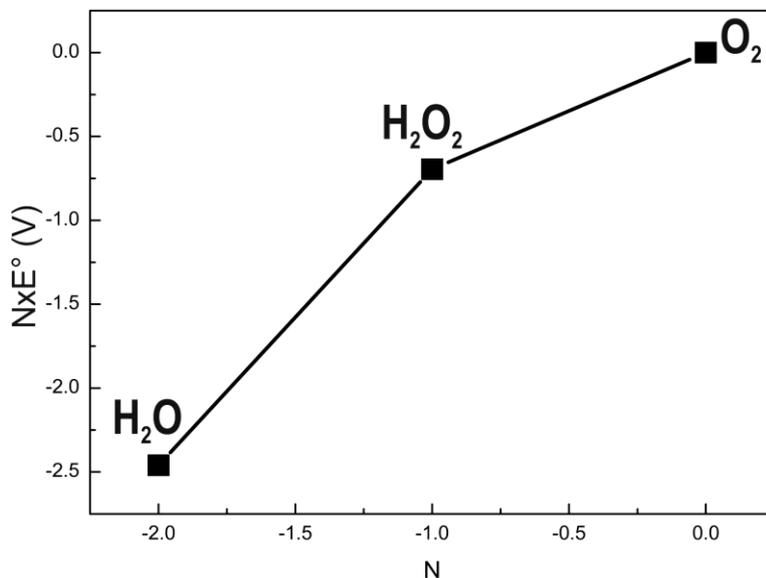
Pasos 1 y 2: Analizar el diagrama de Latimer y asignar estados de oxidación para el oxígeno en todas las especies. Calcular el potencial de las cuplas que une todas las especies con la especie de estado de oxidación 0 (los E° que nos importan están englobados).



Paso 3: Calcular el valor de $N \times E^\circ$ para cada especie:

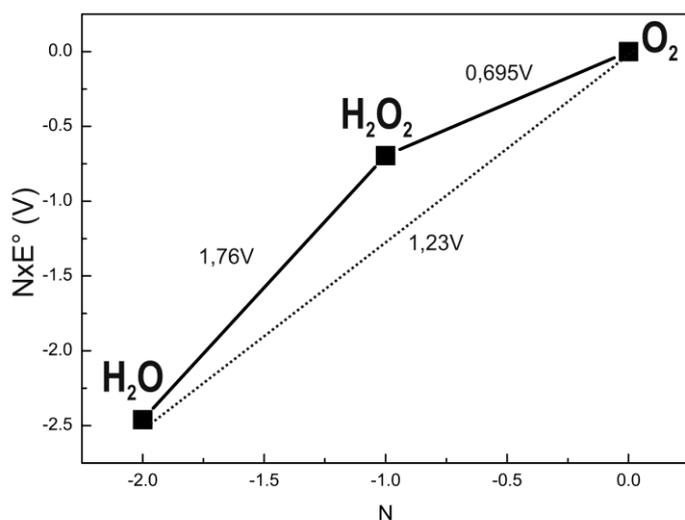
N	$E^\circ(0 \rightarrow N)$	$N \times E^\circ$
0	$E^\circ(O_2/O_2) = 0V$	$0 \times 0 = 0V$
-1	$E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,695V$	$(-1) \times (0,695V) = -0,695V$
-2	$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$	$(-2) \times (1,23V) = -2,46V$

Paso 4: Graficar $N \times E^\circ$ vs N .



Algunas consideraciones notables sobre estos diagramas:

- 1- Teniendo en cuenta que $\Delta G^\circ/F = -n\Delta E^\circ$, es fácil notar que $(N \times E^\circ)$ es proporcional al ΔG° de formación de los compuestos de estado de oxidación N a partir del estado de oxidación 0.
- 2- Si se toman dos puntos cualesquiera del diagrama (¡no tienen por qué ser contiguos!) y se traza una recta entre ellos, la pendiente de dicha recta ($\Delta y/\Delta x$) es el potencial redox que vincula esas dos especies.



Ejemplo de Cálculo de Pendiente:

Buscamos calcular el $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$

$$\text{pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N}$$

$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} = \frac{(N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2} - (N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}_2} - N_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} \approx \frac{-0,7\text{V} - (-2,5\text{V})}{-1 - (-2)} \approx 1,8\text{V}$$

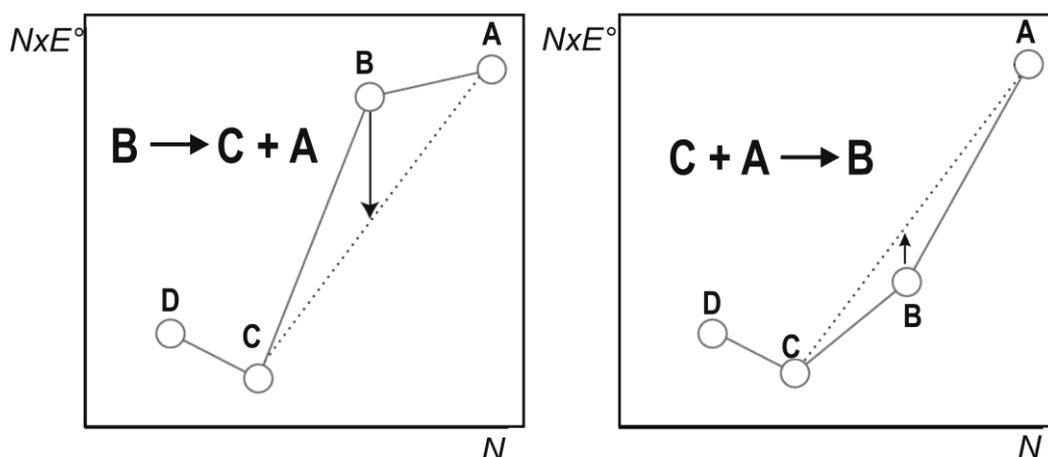
Notar que los números $N \times E^\circ$ están “estimados”, o sea, obtenidos “a ojo” del diagrama. Por eso el E° da 1,8V contra el 1,76V verdadero usando datos con más decimales.

- 3- Como resultado de lo anterior, si una especie de estado de oxidación intermedio se encuentra por encima de la recta que une dos especies de estados de oxidación menor y mayor, la misma es inestable frente a dismutar

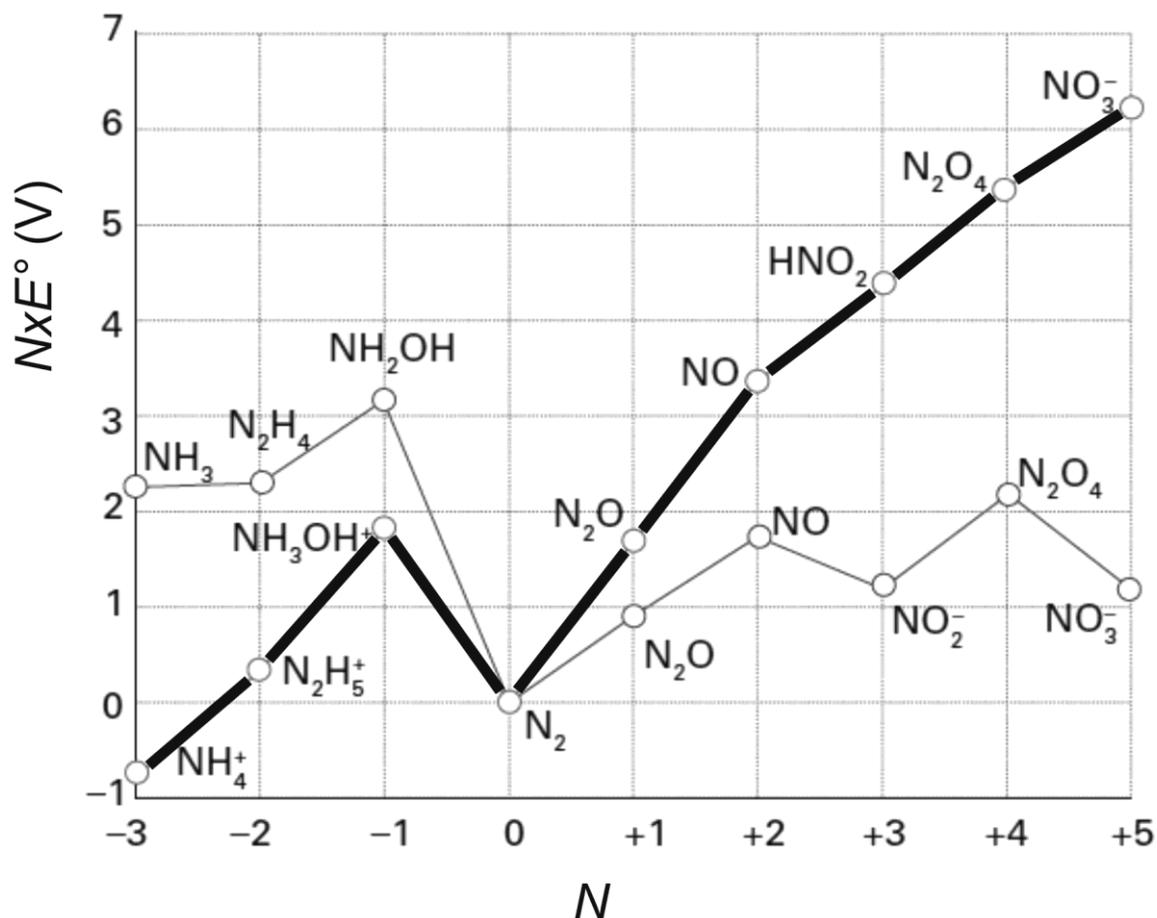
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



(imagen de la izquierda). También, si una especie de estado de oxidación intermedio se encuentra por debajo de la recta que une dos especies de estados de oxidación mayor y menor, dichas especies comproporcionarán en la de estado de oxidación intermedio (imagen de la derecha).



Ahora que ya definimos la forma con que se construye y se lee un diagrama de Frost, analicemos el diagrama del Nitrógeno. **Observación:** La siguiente figura muestra el diagrama tanto a pH ácido (pH=0, líneas gruesas) como a pH básico (pH=14, líneas finas).





(a) ¿Por qué el potencial de la cupla N_2O/N_2 es diferente en ambos medios? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. Si bien la especie N_2O aparece en diferentes lugares del diagrama en ambos medios, el potencial de ambas cuplas es el mismo porque ni el N_2O ni el N_2 presentan comportamiento ácido-base.

ii. Porque los diagramas están construidos en diferentes medios y el potencial del agua cambia.

iii. Porque a pesar de que las especies no presentan comportamiento ácido-base, el proceso redox involucra el intercambio de H^+/OH^- .

iv. Porque el N_2O dismuta en NO_2^- y HNO_2 en medio ácido.

(b) ¿Por qué el N_2 representa un mínimo en ambos diagramas? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. Porque es una molécula neutra.

ii. Porque no presenta comportamiento ácido-base y por eso está en la misma posición en ambos medios.

iii. Porque su triple enlace le confiere una gran estabilidad frente a reaccionar.

iv. Porque muchas especies nitrogenadas comproporcionan en N_2 .

(c) Estima el $E^\circ(NO_3^-/N_2)$ a $pH=14$.

$E^\circ(NO_3^-/N_2) = \underline{\hspace{2cm}} V$



(d) Estima el $E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NO}_3^-)$ en medio ácido.

$$E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NO}_3^-) = \text{_____ V}$$

(e) Escribe mediante ecuaciones químicas balanceadas un proceso de dismutación que logres percibir en el diagrama.

(f) Estima mediante ecuaciones químicas balanceadas un proceso de comproporción que logres percibir en el diagrama.



- (g) Estima el valor de $pK_a(\text{NH}_3\text{OH}^+)$. **Dato:** $K_w = 10^{-14}$. **Nota:** Este ítem está diseñado para que extraigas la información necesaria del diagrama de Frost, pero en caso de que no lo logres, calcula este pK_a a partir de los siguientes datos: $E^\circ(\text{NO}/\text{NH}_2\text{OH}) = -0,47\text{V}$; $E^\circ(\text{NO}/\text{NH}_3\text{OH}^+) = +0,47\text{V}$ y restaremos algunos puntos a cambio.

$pK_a(\text{NH}_3\text{OH}^+) = \underline{\hspace{2cm}}$



(h) Las siguientes afirmaciones pueden ser Verdaderas (V) o Falsas (F). Indica en cada casillero la identidad de las mismas empleando las letras V/F. **Nota:** Asume que todos los ensayos se realizan en condiciones estándar.

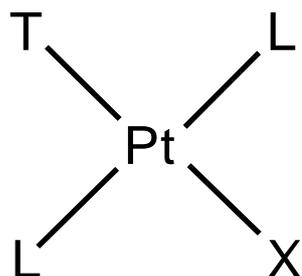
- i.* Si a una solución de NO_3^- en medio básico se le burbujea N_2O , se forma NO .
- ii.* El hidroxilamonio (NH_3OH^+) es inestable frente a dismutar en N_2H_5^+ y N_2 en medio ácido.
- iii.* El N_2 es inestable frente a dismutar en ambos medios.
- iv.* NO es estable frente a dismutar en ambos medios.
- v.* La especie NO_3^- es más oxidante en medio ácido que en medio básico.
- vi.* Se puede formar hidracina (N_2H_4) mezclando NH_3 e NH_2OH en medio básico.



Ejercicio 3 (25 Puntos)

El platino y otros metales del Grupo 10 forman compuestos de coordinación (sistemas metálicos unidos químicamente a moléculas que llamaremos “ligandos”) de geometrías cuadrado planas.

Al igual que en química orgánica, estos compuestos presentan “isomería geométrica”. La base de este tipo de isomería está relacionada con diferentes formas de ubicar los ligandos en el espacio, siguiendo las siguiente convención:



- Dos ligandos se encuentran en la posición **trans** si están separados angularmente a 180°.

Ejemplo: En el compuesto de la izquierda, T y X se encuentran en posición *trans*.

- Dos ligandos se encuentran en la posición **cis** si están separados angularmente a 90°.

Ejemplo: En el compuesto de la izquierda, T y L se encuentran en posición *cis*.

En el esquema anterior, T, L, X e Y son los ligandos unidos al Platino en el complejo (pueden ser moléculas/iones tales como Cl⁻, H₂O, NH₃, etc).

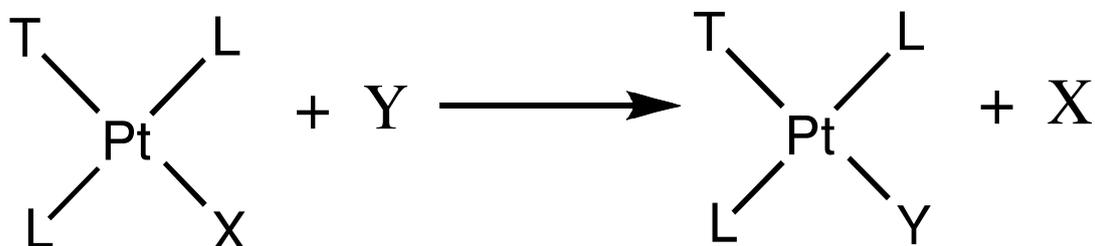
- (a) Dibuja todos los isómeros geométricos posibles (todas las posibilidades *cis/trans* que encuentres) para el complejo de platino(II) Pt(H₂O)(NH₃)BrCl. ¡Ten cuidado de no repetir isómeros!

Estructuras de todos los posibles isómeros para el compuesto Pt(H₂O)(NH₃)BrCl:

Número de isómeros únicos: _____



Una de las reacciones típicas que sufren estos compuestos son las llamadas reacciones de sustitución de ligandos, como se esquematiza en la siguiente figura (sustitución del ligando X por el ligando Y):

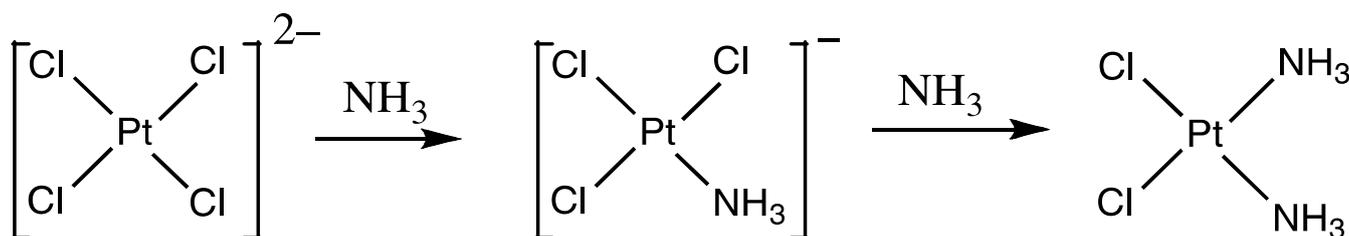


También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando *trans* respecto a X, esto es, del ligando T. A esto se le llama **efecto trans**. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de sustitución en la posición trans al grupo T disminuye de izquierda a derecha:



Resumiendo lo anterior, el **efecto trans** consiste en que la velocidad de sustitución del ligando X depende de qué ligando está *trans* al mismo!. Por ejemplo, X se sustituye más rápido si en posición trans posee un CN^- respecto a si poseyese un H_2O .

Las preparaciones de *cis*- y *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ dependen del **efecto trans**. La preparación del isómero *cis*, un compuesto muy utilizado en el tratamiento de varios tipos de cáncer (llamado “cisplatino” en quimioterapia), involucra la reacción de $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ con amoníaco.

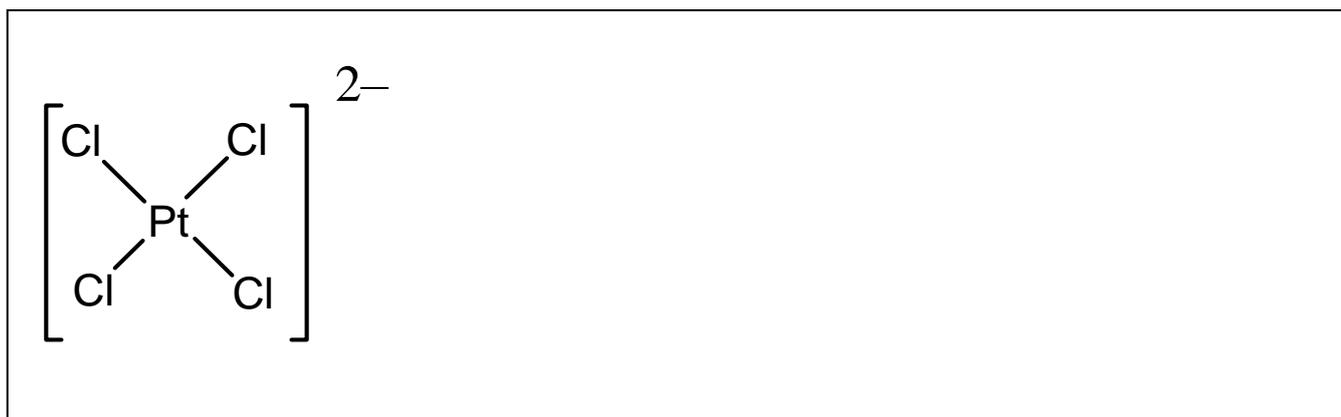


Nota: Empleando la nomenclatura *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ se entiende que los ligandos amoníaco se encuentran en posición *cis* entre sí y los ligandos cloruro se encuentran en posición *cis* entre sí.

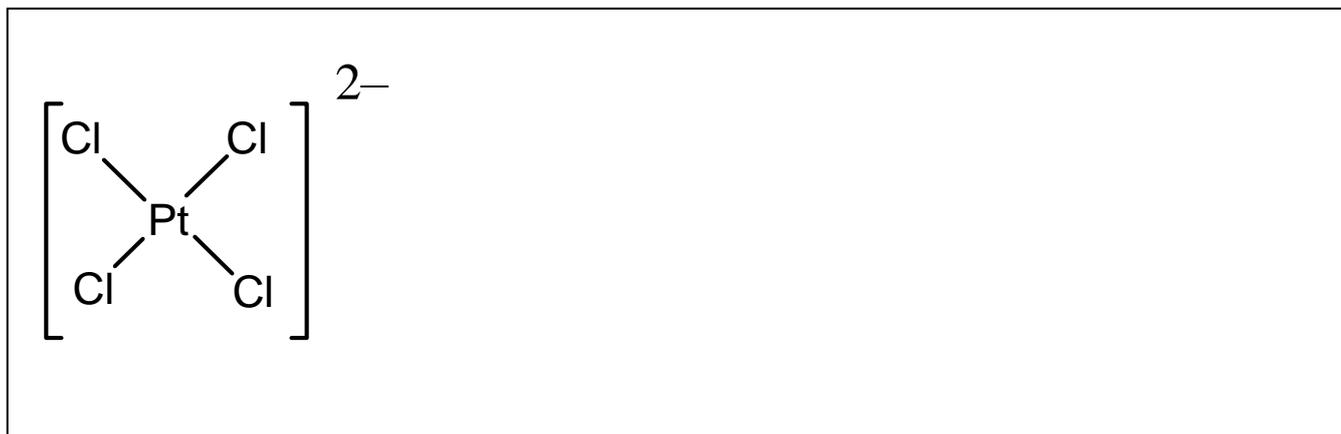


(b) Escribe esquemas de reacción (análogos al mostrado más arriba para la formación de cisplatino) incluyendo (si los hay), el(los) intermediario(s), que muestren la preparación en solución acuosa para cada uno de los isómeros del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$, usando como reactivos $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, NH_3 y NO_2^- . Considera que las reacciones son controladas cinéticamente por el efecto trans.

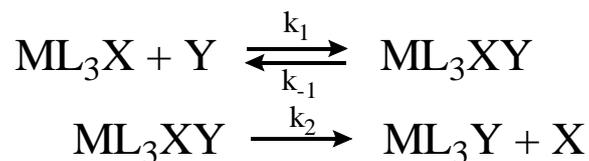
- i. Secuencia de reacciones para formar el isómero *cis* (los ligandos Cl^- en el producto deben quedar en posición *cis*)



- ii. Secuencia de reacciones para formar el isómero *trans* (los ligandos Cl^- en el producto deben quedar en posición *trans*)



La sustitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos $\text{ML}_3\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{ML}_3\text{Y} + \text{X}$ ocurre siguiendo un mecanismo llamado “mecanismo de sustitución asociativa de ligandos”, esquematizado a continuación:



- (c) Deduce la expresión de la ley de velocidad global del proceso que implica este mecanismo. Indica el orden en ML_3X , en Y, y la expresión de la constante de velocidad global en función de k_1 , k_{-1} y k_2 . Si utilizas la hipótesis de estado estacionario o de preequilibrio, acláralo.

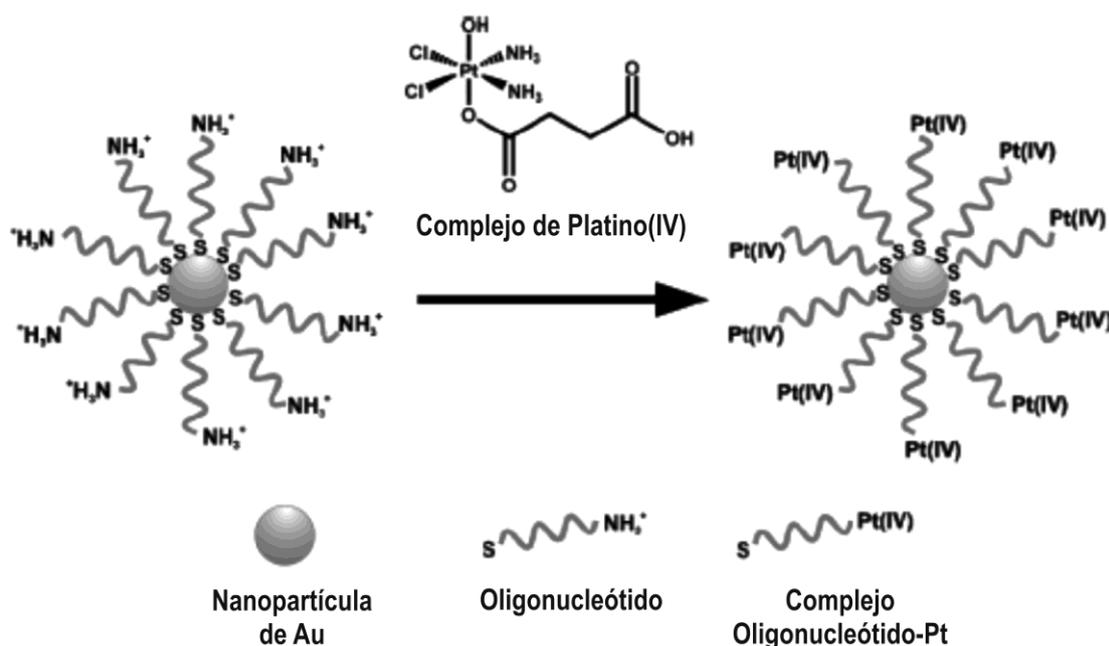
Deducción de la Ley de Velocidad para el mecanismo asociativo:

Expresión de k en función de las constantes de los diferentes pasos: _____

Orden en ML_3X : _____ Orden en Y: _____ Hipótesis empleada: _____



Para mejorar el efecto del cisplatino en células cancerosas, un grupo de investigadores unió un complejo de platino (IV) a oligonucleótidos (fragmentos de ADN) enlazados a nanopartículas de oro (¡partículas sólidas muy pequeñas que sólo contienen unos pocos miles de átomos!).



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$). A cada nanopartícula están unidos 90 grupos de oligonucleótidos, de los cuales un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Supón que el recipiente de reacción usado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1,0 mL y que la solución es $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ en Pt y que cada oligonucleótido une solamente un complejo de platino.

- (d) Calcula la masa de oro y de platino utilizados en este experimento (densidad del oro = $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Supón que todas las nanopartículas estarán “tapizadas” por complejo y que no quedarán ni nanopartículas ni complejos sin unir. **Datos:** El volumen de una esfera se puede calcular como $V_{\text{esfera}} = \frac{4}{3} \pi r^3$.

Cálculos de la masa de platino:

$$m(\text{Pt}) = \text{_____ g}$$



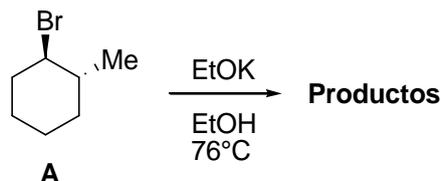
Cálculos de la masa de oro:

$m(\text{Au}) = \text{_____} \text{ g}$

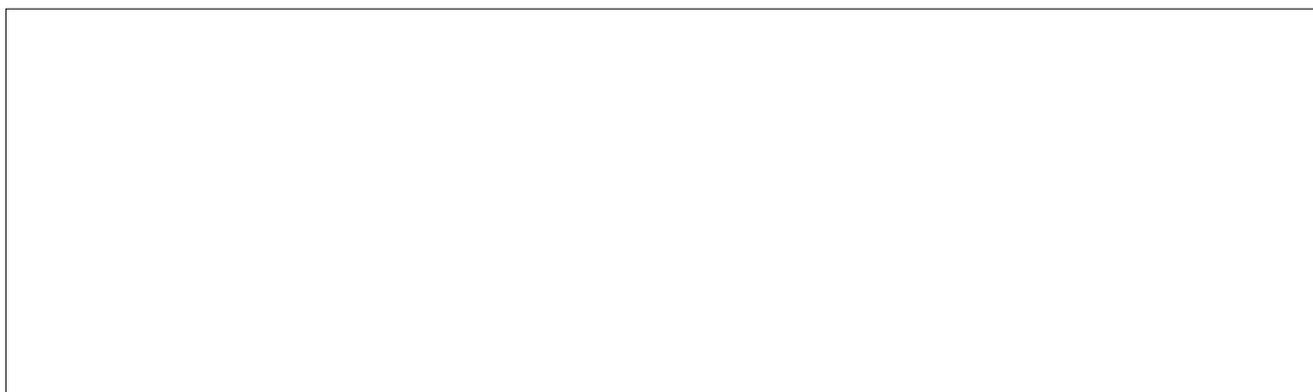


Ejercicio 4 (25 Puntos)

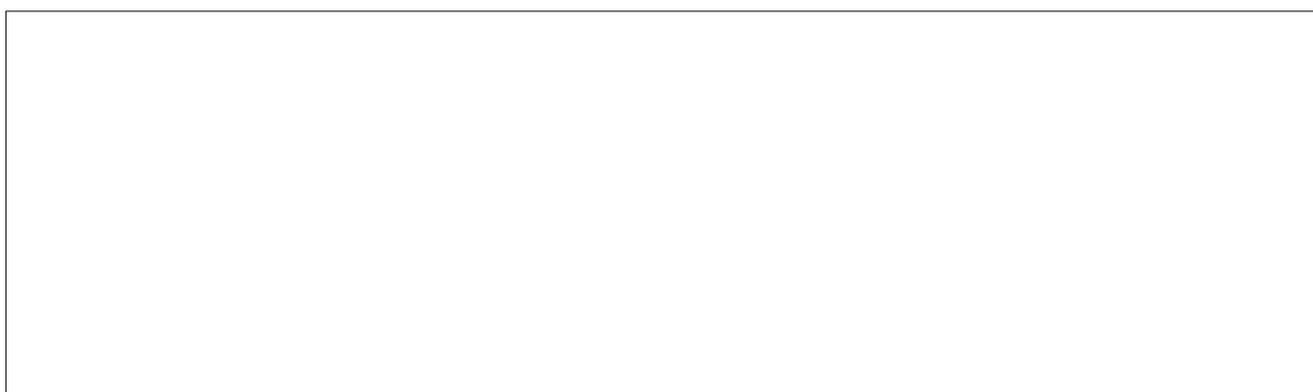
Sir Derek Barton (1918 – 1998) nació en Gravesend, Kent, Reino Unido y fue un químico orgánico que contribuyó en el *desarrollo del concepto de la conformación y su aplicación en química* y que le valió el *Premio Nobel* en 1969. La regla conformacional de Barton se aplica en las reacciones de eliminación cuando el sustrato es un compuesto cíclico. Apliquemos este concepto en la siguiente reacción.



(a) Dibuja el equilibrio conformacional del halogenuro de alquilo **A** en el correspondiente recuadro.



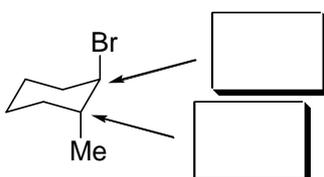
(b) ¿Cuántos productos se obtienen en la reacción arriba indicada? Dibuja las estructuras de los productos en el correspondiente recuadro.



(c) Dibuja el conformero adecuado que es responsable de dar los productos escribiendo detalladamente el mecanismo de la reacción en el correspondiente recuadro.



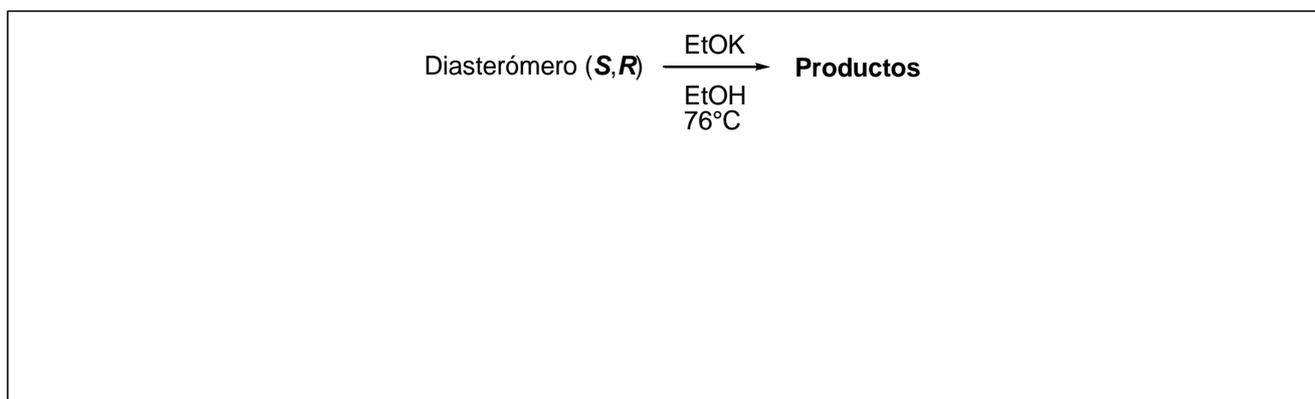
(d) Determina las configuraciones absolutas de los centros estereogénicos del compuesto A, indicando **R** o **S** en los correspondientes recuadros.



(e) Dibuja el equilibrio conformacional de los diastereómeros del compuesto **A** en el correspondiente recuadro.

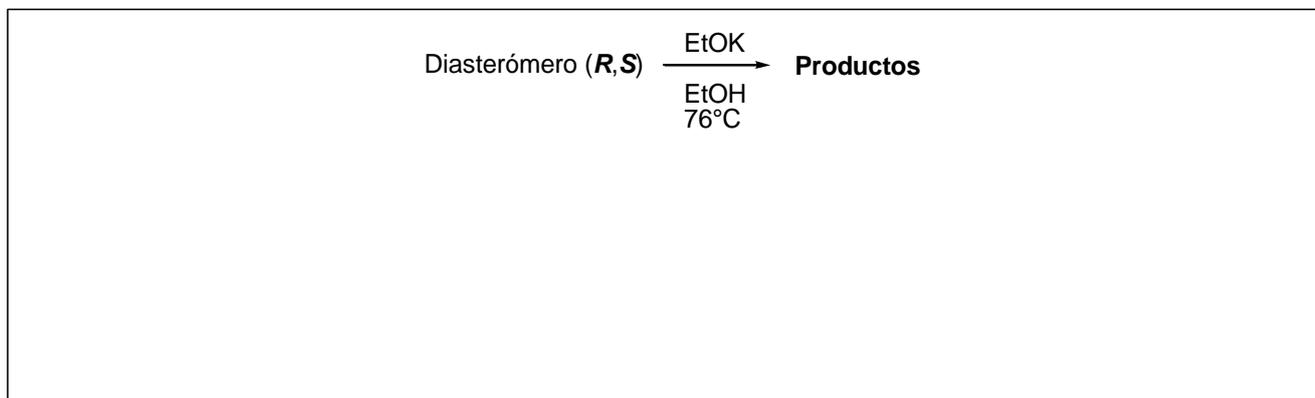
Diastereómero (R,S)	Diastereómero (S,R)

(f) ¿Cuántos productos se obtienen si se lleva la misma reacción de eliminación con el diastereómero (**S,R**)? Dibuja los productos en el correspondiente recuadro.

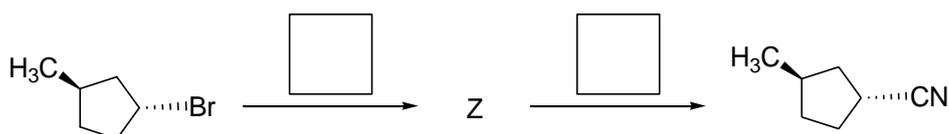




(g) El diastereómero (*R,S*), ¿dará los mismos productos cuando se lleva a cabo la reacción de eliminación? Dibuja los productos que se forman en el correspondiente recuadro.



En el laboratorio de la OAQ se realizaron las siguientes reacciones:



Reactivos: (1) NaI / acetona / 25°C

(2) I₂ / acetona / 25°C

(3) KCN / Dimetilsulfóxido / 25°C

(4) MeCN / Dimetilsulfóxido / 25°C

(h) Elije los reactivos necesarios para realizar la transformación química del esquema escribiendo el número del reactivo elegido en los correspondientes casilleros.

(i) Dibuja la estructura del intermediario **Z** en el correspondiente casillero.



27^o Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2BIS
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

Z



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F \cong 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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:

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

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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