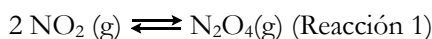




Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario.

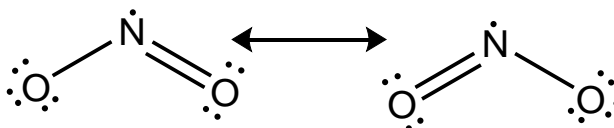
Ejercicio 1 (25 Puntos) (155 Marcas)

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):



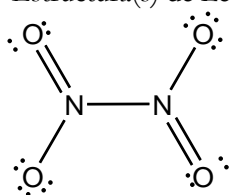
(a) Describe empleando estructuras de Lewis razonables, la estructura electrónica de las moléculas NO_2 y N_2O_4 .

Estructura(s) de Lewis del NO_2 :



10M. 5 si sólo coloca una estructura y no su resonante.

Estructura(s) de Lewis del N_2O_4 :



y resonantes.

10 M. 5 puntos si no dibuja todas las resonantes. (4 estructuras en total)

(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”. 1Marca cada opción, excepto la hibridización del O que vale 2. 10 M totales.

Hibridización del N: sp2 Hibridización del O: NO

Número de enlaces σ : 2 Número de enlaces π : 1

Orbitales del N involucrados en el (los) enlace(s) σ : sp2

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

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

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

Tipo de orbital en el que se aloja el electrón desapareado: sp2



(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. **10 Marcas**

- 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.

X

ii. ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° para esta reacción? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- 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.

X

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. **10 Marcas**

- 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 .

X

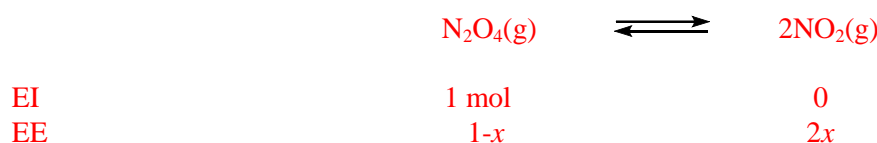


- (d) Si se parte de un mol de N_2O_4 a 1,0 atm de presión y 298K, calcula el porcentaje del N_2O_4 que se descompondrá una vez que el sistema alcance el equilibrio, teniendo en cuenta que a lo largo del proceso se mantiene la presión total constante e igual a 1,0 atm (modificando el volumen del recipiente).

En la resolución trabajaré con la reacción de descomposición del dímero, para la cual $\Delta G = +5,4kJ.mol^{-1}$
En primer lugar calculo la constante de equilibrio para la ruptura del dímero:

$$K = \exp\left(\frac{-5400J.mol^{-1}}{8,314J.K^{-1}.mol^{-1}.298K}\right) = 0,113 = K_p \quad (5 \text{ Marcas calcular } K)$$

Si x denota la fracción de N_2O_4 descompuesta, p_T la presión total y X la fracción molar de las especies, se tiene que



Calculo las fracciones molares: $n_{TOTAL} = (2x) + (1-x) = 1+x$; $X_{NO_2} = \frac{2x}{1+x}$; $X_{N_2O_4} = \frac{1-x}{1+x}$

$$\text{Finalmente } K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{(p_{N_2O_4})} = \frac{(p_T X_{NO_2})^2}{(p_T X_{N_2O_4})} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = \frac{4x^2}{1-x^2} = 0,113$$

Resolviendo la cuadrática se llega a que $x = 0,166$. Por lo tanto la fracción que se descompuso de N_2O_4 representa el 16,6%

Imagino que este problema se puede resolver por varias vías. De algún modo debe definirse alguna magnitud que dé cuenta del grado de avance de la reacción (la x en mi resolución) y eso debe colocarse en la constante para despejar. Definir correctamente dicha variable vale 10 Marcas, escribir correctamente la constante en función de dicha variable vale otras 10 Marcas y obtener el resultado final de forma correcta, 10 Marcas.

Marcas totales= 35 Marcas

Porcentaje de N_2O_4 descompuesta: 16,6 %



- (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).

Busco que $x=0,332$ moles, por lo que
$$K_p = \frac{(p_{\text{NO}_2})^2}{(p_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{(p_T X_{\text{NO}_2})^2}{(p_T X_{\text{N}_2\text{O}_4})} = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} = \frac{4x^2}{1-x^2} = 0,496$$

10 Marcas calcular la nueva constante.

Si ΔH y ΔS no dependen de la temperatura, y conozco ΔG para la reacción, puedo despejar ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S = \frac{(58030 - 5400) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = 176,61 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Si busco que la constante valga 0,496 puedo buscar el ΔG asociado a dicha constante.

$$\Delta G = -RT \ln(K) = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{(\Delta S - R \ln K)} = \frac{58030 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(176,61 - 8,314 \times \ln(0,496)) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} = 318 \text{ K}$$

10 Marcas despejar ΔS , 10 marcas plantear una vía para despejar T , y 10 marcas hacer bien las cuentas.

40 Marcas totales.

Si el estudiante conoce la ecuación de Van't Hoff y la usa, darle todo el puntaje (de hecho es más correcto que esta forma de resolver ya que dicha ecuación no necesita suponer que ΔS no varía con la T).

Temperatura: _____ 318 _____ K



- (f) La disociación de N_2O_4 es un proceso de primer orden en N_2O_4 ($v=k[N_2O_4]^1$), 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%?

Es un orden 1, por lo que $[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$

$$\ln \left(\frac{[N_2O_4]_t}{[N_2O_4]_0} \right) = -kt \Rightarrow \ln 0,8 = -(5,3 \times 10^4 \text{ s}^{-1})t$$

$$t = 4,2 \times 10^{-6} \text{ s}$$

Plantear la evolución temporal de las concentraciones para una cinética de orden 1, 10 Marcas. Resolver correctamente otras 10 Marcas.

20 Marcas totales.

Tiempo en que se descompone un 20% del N_2O_4 original = $4,2 \times 10^{-6}$ s



Ejercicio 2 (25 Puntos) (180 Marcas Totales)

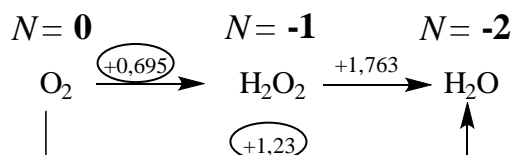
Además del uso de diagramas de Latimer y Pourbaix, es muy común para los químicos inorgánicos analizar las características de reactividad de los diferentes elementos empleando los llamados “Diagramas de Frost”.

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:

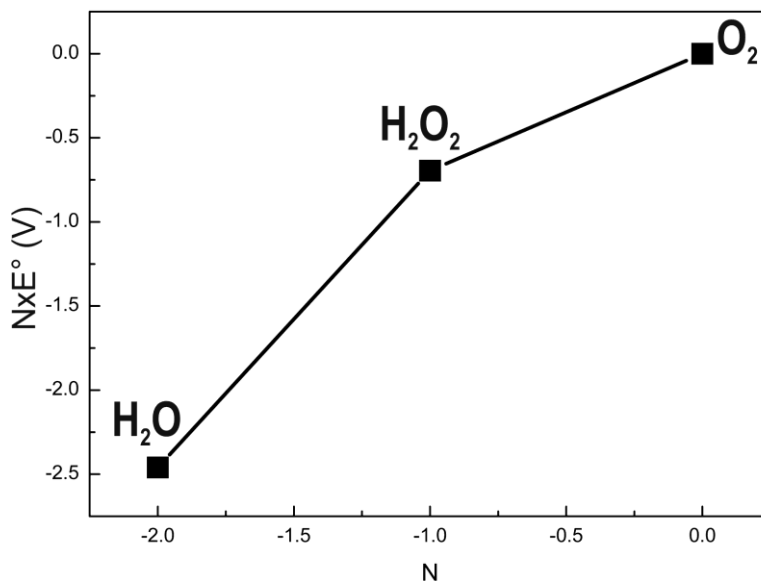
Pasos 1 y 2: Analizar el diagrama de Latimer y asignar estados de oxidación para el oxígeno en todas las especies. Calcular el potencial de las cuplas que une todas las especies con la especie de estado de oxidación 0 (los E° que nos importan están englobados).



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

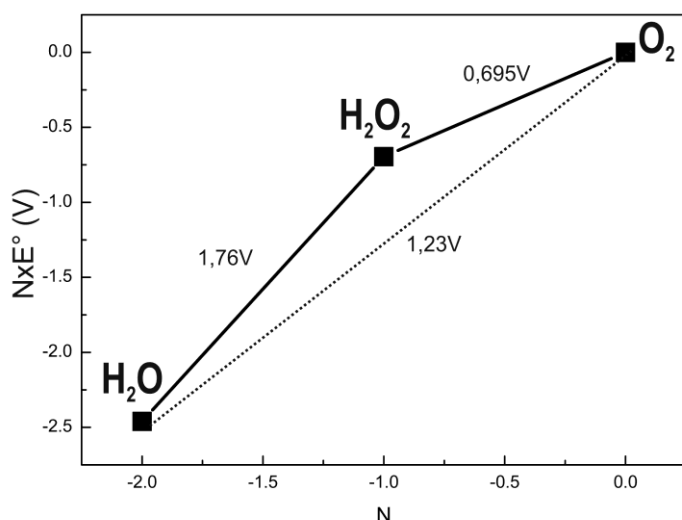
N	$E^\circ(0 \rightarrow N)$	$N \times E^\circ$
0	$E^\circ(O_2/O_2) = 0V$	$0 \times 0 = 0V$
-1	$E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,695V$	$(-1) \times (0,695V) = -0,695V$
-2	$E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$	$(-2) \times (1,23V) = -2,46V$

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

$$\text{pendiente} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N}$$
$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} = \frac{(N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}_2} - (N \times E^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{H}_2\text{O}_2} - N_{\text{H}_2\text{O}}}$$
$$\frac{\Delta(N \times E^\circ)}{\Delta N} \approx \frac{-0,7\text{V} - (-2,5\text{V})}{-1 - (-2)} \approx 1,8\text{V}$$

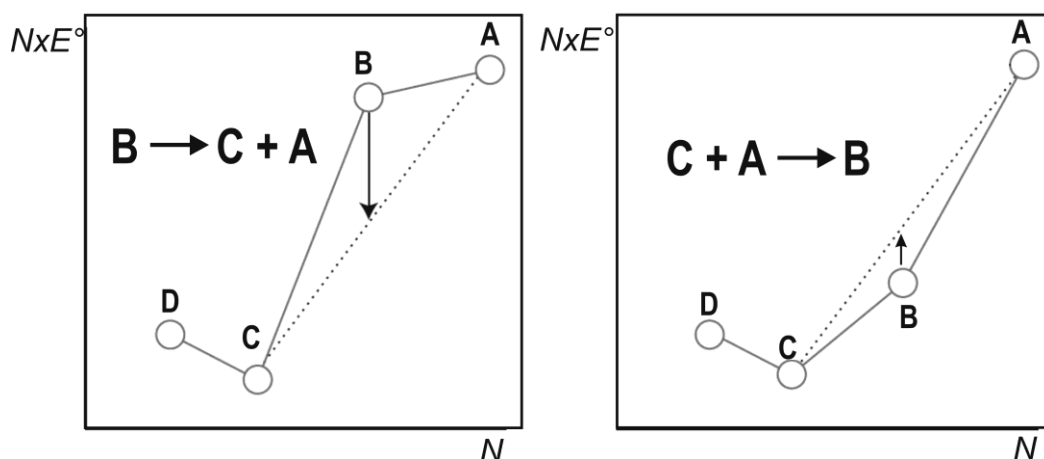
Notar que los números $N \times E^\circ$ están “estimados”, o sea, obtenidos “a ojo” del diagrama. Por eso el E° da 1,8V contra el 1,76V verdadero usando datos con más decimales.

- 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

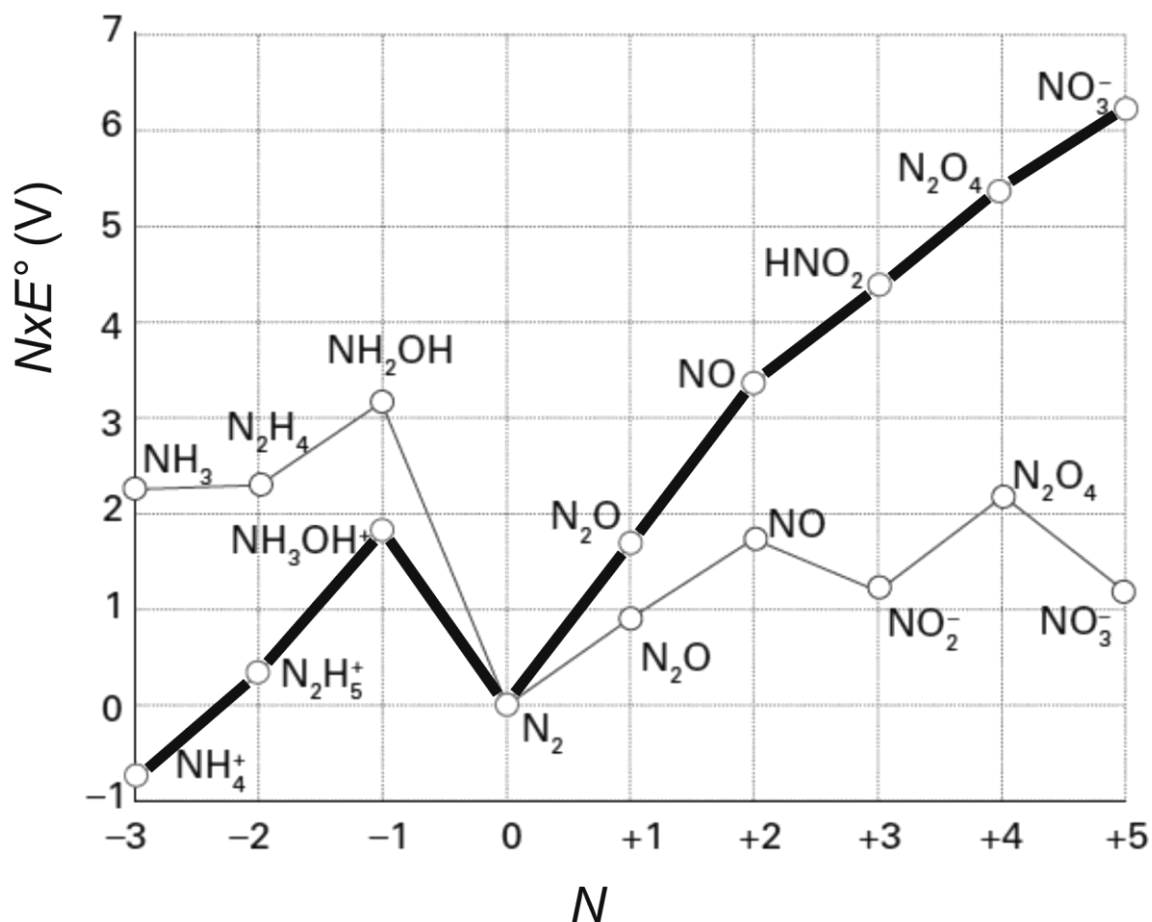
NO DESABROCHES EL CUADERNILLO. NO RESUELVAS CON LÁPIZ.



(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 $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ es diferente en ambos medios? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

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 contruidos 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. Pórque 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. **10 Marcas**

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 $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2)$ a $\text{pH}=14$.

El valor de $N \times E$ en el cual aparece el NO_3^- en medio básico es cercano a 1V. Dicho valor está vinculado directamente con la cupla que pide el ejercicio, por lo que

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2) = (N \times E)/N = 1\text{V}/5 = 0,2\text{V}$$

10 Marcas

$$E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{N}_2) = \underline{\quad 0,2 \quad} \text{V}$$



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

Como se explicó en el problema, la pendiente de la recta que une las dos especies de interés vale el E° de la cupla. Por lo tanto, la cuenta es así de fácil:

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(N \times E)}{\Delta N} = \frac{(N \times E)_{\text{NO}_3^-} - (N \times E)_{\text{NH}_3\text{OH}^+}}{N_{\text{NO}_3^-} - N_{\text{NH}_3\text{OH}^+}} \approx \frac{6,2\text{V} - 1,9\text{V}}{5 - (-1)} = 0,716\text{V}$$

20 Marcas

$$E^\circ(\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NO}_3^-) = \underline{\quad\quad\quad} 0,716 \underline{\quad\quad\quad} \text{V}$$

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

Cualquier dismutación bien balanceada, con estados de agregación y en el medio correcto.
10 Marcas. -2 marcas por no poner estados de agregación correctos. 0 marcas balancear en el medio incorrecto

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

Cualquier comproporción bien balanceadas, con estados de agregación y en el medio correcto.
10 Marcas. -2 marcas por no poner estados de agregación correctos. 0 marcas balancear en el medio incorrecto



- (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.

Calculo primero los $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH})$ y $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+)$ mediante el diagrama.

$$E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_2\text{OH}) = 3,1\text{V}/(-1) = -3,1\text{V}$$

$$E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3\text{OH}^+) = 1,9\text{V}/(-1) = -1,9\text{V}$$

10 Marcas calcular los E° s correctamente.

Planteo las reacciones asociadas a dichos E° s y calculo los ΔG :



Haciendo (3) = (1)-(2)



Planteo la autoprotólisis del agua como Ec. (4) ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\Delta G = -RT \ln K_w = 79,87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y hago (5) = (3) - 2×(4):



Finalmente divido por 2 la ecuación (5) para llegar a la buscada.



30 Marcas jugar con las ecuaciones de forma correcta para arribar a la ecuación final. Restar por lo menos 20 marcas de estas 30 si no usan la autoprotólisis del agua y tachan H^+ y OH^- sin pensar.

Paso ΔG a K_a : $K_a = \exp(-\Delta G/RT) = 5,03 \times 10^{-7}$, $pK_a = 6,29$

10 marcas calcular correctamente el resultado.

Si resuelve el ejercicio empleando las cuplas de ayuda, darle en total sólo 40 marcas. Con los datos provistos debe darles $pK_a \approx 5,4$ (misma asignación que antes pero sin los 10 puntos de calcular los E° s de forma correcta a partir del diagrama)

Atentos a que si sacan los números del diagrama levemente diferente puede moverse bastante el pK_a .

Chequear el procedimiento a ver si les está dando bien.

50 Marcas totales

$$pK_a(\text{NH}_3\text{OH}^+) = \underline{\quad 6,29 \quad}$$



(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 **10**

Marcas cada correcta. Máx. 60 M

- 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.

F

V

F

F

V

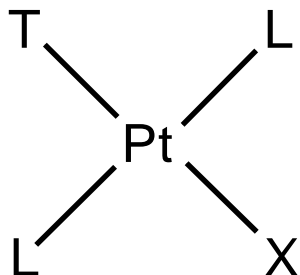
V



Ejercicio 3 (25 Puntos) (210 Marcas Totales)

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*.

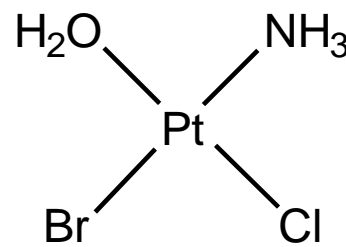
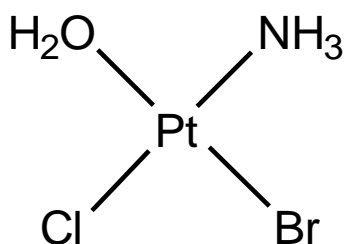
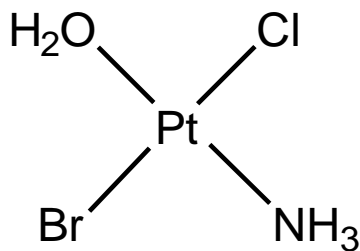
- Dos ligandos se encuentran en la posición **cis** si están separados angularmente a 90°.

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:



Sólo hay 3 posibilidades, cualquier otra especie es alguna de estas 3 rotada de algún modo.

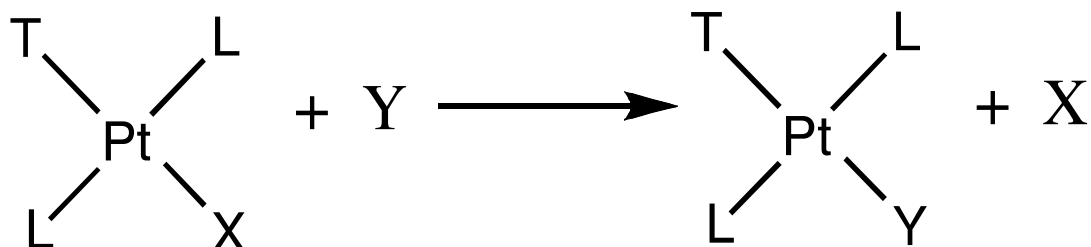
10 Marcas cada estructura. 20 Marcas colocar el número exacto de estructuras.

50 Marcas totales.

Número de isómeros únicos: _____ 3 _____



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):

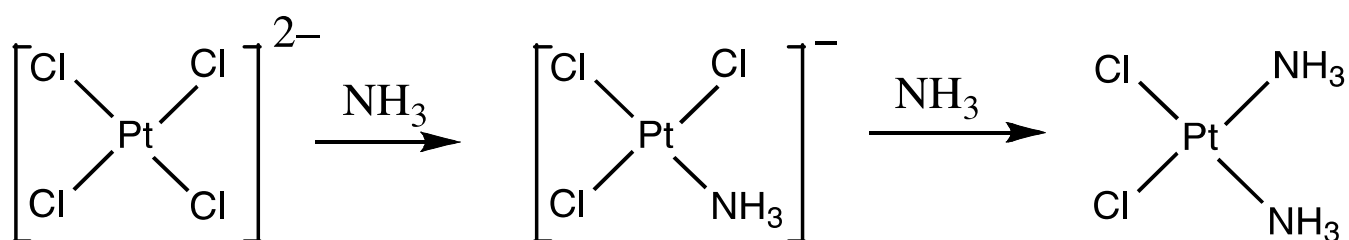


También se sabe que la velocidad de sustitución del ligando X por Y depende de la naturaleza del ligando *trans* respecto a X, esto es, del ligando T. A esto se le llama **efecto trans**. Cuando T es una de las moléculas o iones de la siguiente lista, la velocidad de sustitución en la posición trans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

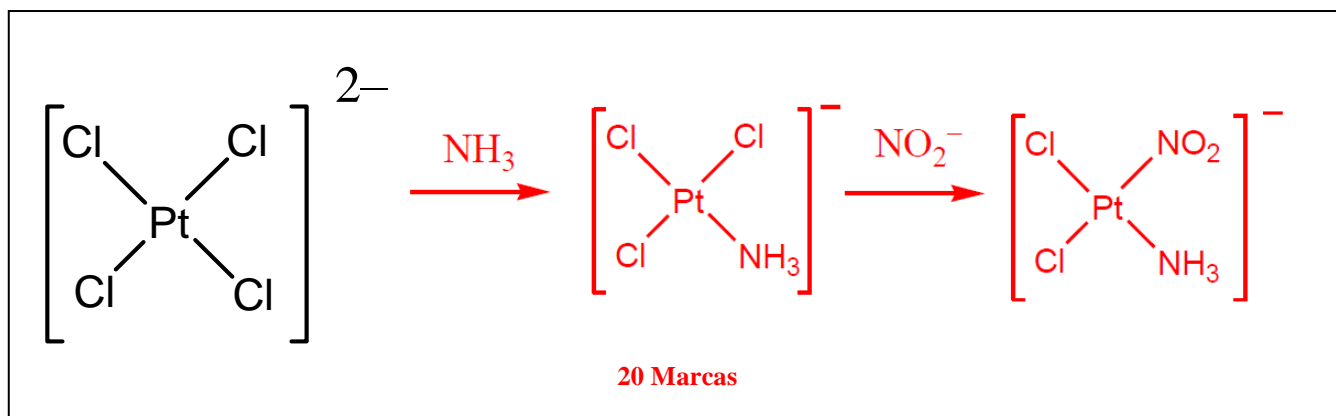


Nota: Empleando la nomenclatura *cis*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ se entiende que los ligandos amoníaco se encuentran en posición *cis* entre sí y los ligandos cloruro se encuentran en posición *cis* entre sí.

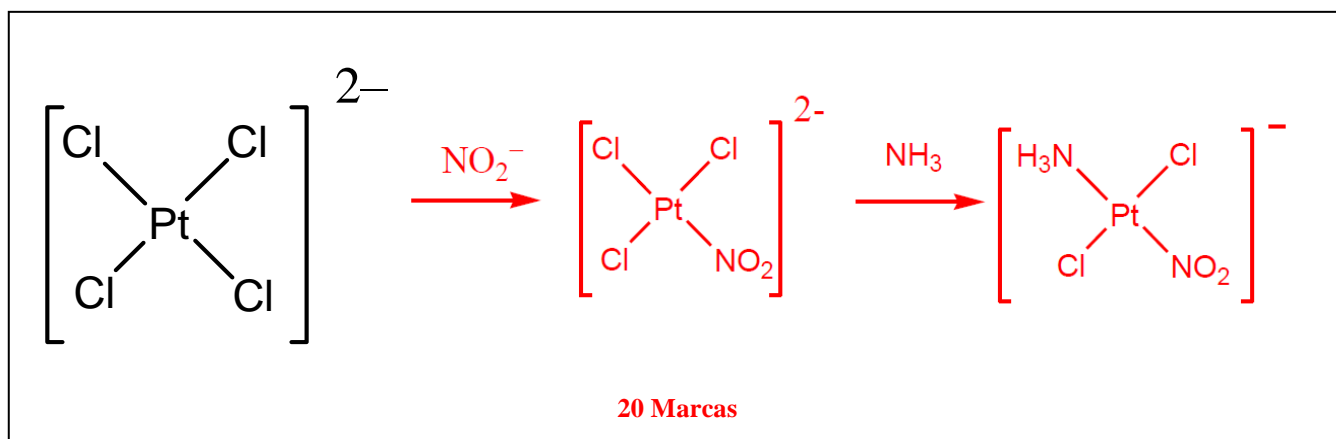


(b) Escribe esquemas de reacción (análogos al mostrado más arriba para la formación de cisplatino) incluyendo (si los hay), el(los) intermediario(s), que muestren la preparación en solución acuosa para cada uno de los isómeros del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$, usando como reactivos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

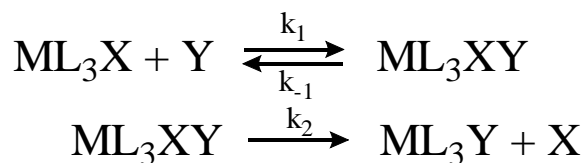
- i. Secuencia de reacciones para formar el isómero *cis* (los ligandos Cl^- en el producto deben quedar en posición *cis*)



- 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:

La velocidad del proceso se puede escribir como desaparición del reactivo o la aparición del producto. Por simplicidad la escribo como desaparición del reactivo (sólo está relacionada con k_2)

$$v = k_2 \cdot [\text{ML}_3\text{XY}]$$

Planteo la hipótesis de E.E. para $[\text{ML}_3\text{XY}]$:

$$k_1 \cdot [\text{ML}_3\text{X}] [\text{Y}] = k_{-1}[\text{ML}_3\text{XY}] + k_2[\text{ML}_3\text{XY}]$$

$$[\text{ML}_3\text{XY}] = k_1[\text{ML}_3\text{X}] [\text{Y}] / (k_{-1} + k_2)$$

Finalmente, la velocidad queda $v = k_2[\text{ML}_3\text{XY}] = k_2 \cdot k_1[\text{ML}_3\text{X}] / (k_{-1} + k_2)$

10 Marcas escribir la velocidad como aparición de producto o desaparición de reactivo. 10 marcas plantear EE, 30 marcas resolver el mecanismo.

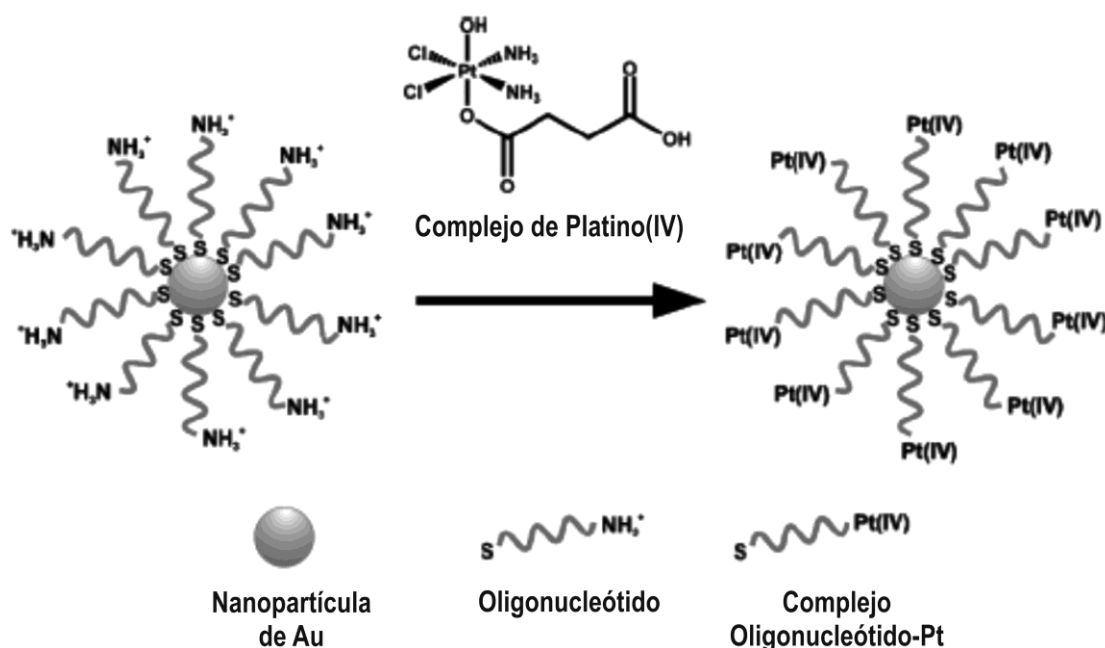
50 Marcas totales

Expresión de k en función de las constantes de los diferentes pasos: $k = k_2 \cdot k_1 / (k_{-1} + k_2)$

Orden en ML_3X : 1 Orden en Y: 1 Hipótesis empleada: E.E.



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 nm = 10⁻⁹ m = 10⁻⁷ 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 1,0×10⁻⁶ 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 g.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 $V_{esfera} = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Cálculos de la masa de platino:

$$n = C \cdot V = 10^{-6} \text{ M} \times 10^{-3} \text{ L} = 10^{-9} \text{ mol}$$

$$m(\text{Pt}) = 10^{-9} \text{ mol} \times 195,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1,95 \times 10^{-7} \text{ g}$$

20 Marcas
(Feliz Navidad)

$$m(\text{Pt}) = \underline{\hspace{2cm}} 1,95 \times 10^{-7} \underline{\hspace{2cm}} \text{ g}$$



Cálculos de la masa de oro:

$$(90 \text{ grupos/np}) \times (0,98 \text{ complejos unidos}) = 88 \text{ (complejos unidos/np)}$$

Los 10^{-9} moles de platino que tengo equivalen a 6×10^{14} átomos de Pt.

$$(6 \times 10^{14} \text{ átomos}) \times (1 \text{ np}/88 \text{ átomos}) = 6,8 \times 10^{12} \text{ nanoparticulas}$$

El volumen de una nanopartícula es $V_{np} = \frac{4}{3} \pi \cdot (6,5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1,15 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$

Si necesito $6,8 \times 10^{12}$ nanoparticulas, el volumen de oro total necesario es $(6,8 \times 10^{12} \text{ np}) \times (1,15 \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{np}) = 1,012 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$.

Finalmente, con la densidad del oro calculo la masa necesaria : $m = \delta \times V = 1,95 \times 10^{-4} \text{ g}$

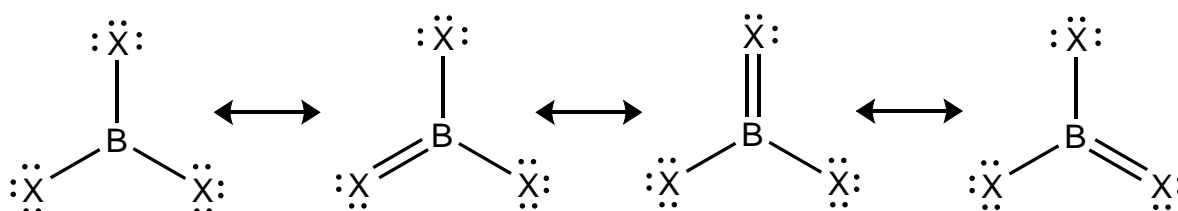
30 marcas calcular la cantidad de np's necesarias. 20 marcas llegar al resultado correcto. **50 Marcas totales**

$$m(\text{Au}) = \underline{\quad 1,95 \times 10^{-4} \quad} \text{ g}$$



Ejercicio 4 (25 Puntos) (74 Marcas Totales)

El boro es uno de los elementos más fascinantes del segundo período de la tabla periódica. El mismo posee 3 electrones de valencia lo cual genera que se encuentre, a la hora de formar enlaces químicos, con muchas dificultades para completar el octeto. En los haluros de boro, BX_3 ($X = F, Cl, Br, I$), el enlace químico puede describirse razonablemente bien mediante las siguientes estructuras de Lewis.



(a) De todas las estructuras resonantes presentadas anteriormente, la que más contribuye al enlace es la primera. ¿A qué crees que se deba esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- i. Porque en la primera todas las cargas formales valen 0, lo cual estabiliza al sistema.
- ii. Porque en las estructuras con enlaces dobles, el boro queda con una carga formal positiva.
- iii. Porque en las estructuras con enlaces dobles, el boro queda con una carga formal negativa.
- iv. Porque en las estructuras con enlaces dobles, el halogenuro que participa del enlace doble queda con carga formal positiva.
- v. Porque en las estructuras con enlaces dobles, el halogenuro que participa del enlace doble queda con carga formal negativa.

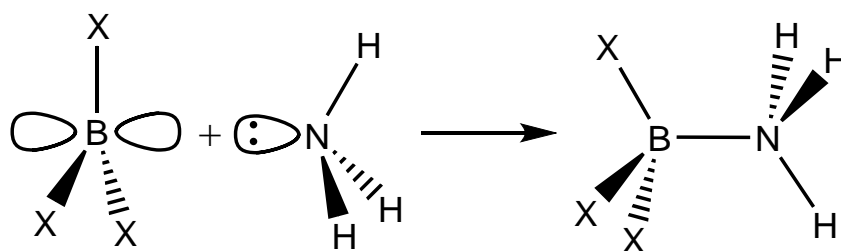
(b) En el marco de la teoría de enlace de valencia, describe la estructura electrónica de la especie BF_3 . Para hacer el análisis, céntrate en la estructura de Lewis que posee todos enlaces simples (la primera). ¿Qué orbital del boro queda vacío? Si consideras que un átomo no hibridiza, escribe “NO”. **2 Marcas cada correcta. 14 Marcas totales**

Hibridización del B: sp² Hibridización del F: NO
Número de enlaces σ : 3 Número de enlaces π : 0
Orbitales del B involucrados en el (los) enlace(s): sp²
Orbitales del F involucrados en el (los) enlace(s): p
Tipo de orbital de valencia del boro que queda desocupado: p



Si bien la estructura de Lewis que más contribuye es la primera, las últimas 3 representan un fenómeno de extrema importancia en química inorgánica, llamado **retrodonación π** . El enlace químico en estas especies puede entenderse de manera acabada como una donación por vía σ del B hacia los halogenuros (primer estructura, con enlaces polarizados desde el boro hacia los halógenos) y una retrodonación por vía π de los halogenuros al boro (los halogenuros devuelven algo de la densidad electrónica sustraída por vía σ al boro por vía π , como muestran las estructuras 2-4)

Una reacción famosa de los BX_3 es con NH_3 , un ejemplo clásico de reacción ácido-base en el sentido de Lewis:



La tabla que se presenta a continuación muestra el valor de ΔH°_r para los diferentes BX_3 con NH_3 y las distancias de enlace B-N en las especies X_3B-NH_3 :

X	ΔH°_r (kcal/mol)	d_{B-N} (Å)
F	-12,38	1,781
Cl	-35,85	1,595
Br	-36,01	1,588
I	-38,73	1,551

(c) ¿Cuál de los BX_3 es el más ácido? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- i. BI_3 es el ácido de Lewis más fuerte debido a que es la especie con menor grado de retrodonación π .
- ii. BF_3 es el ácido de Lewis más fuerte debido a que es la especie con menor grado de retrodonación π .
- iii. BI_3 es el ácido de Lewis más fuerte debido a que es la especie con mayor grado de retrodonación π .
- iv. BF_3 es el ácido de Lewis más fuerte debido a que es la especie con mayor grado de retrodonación π .

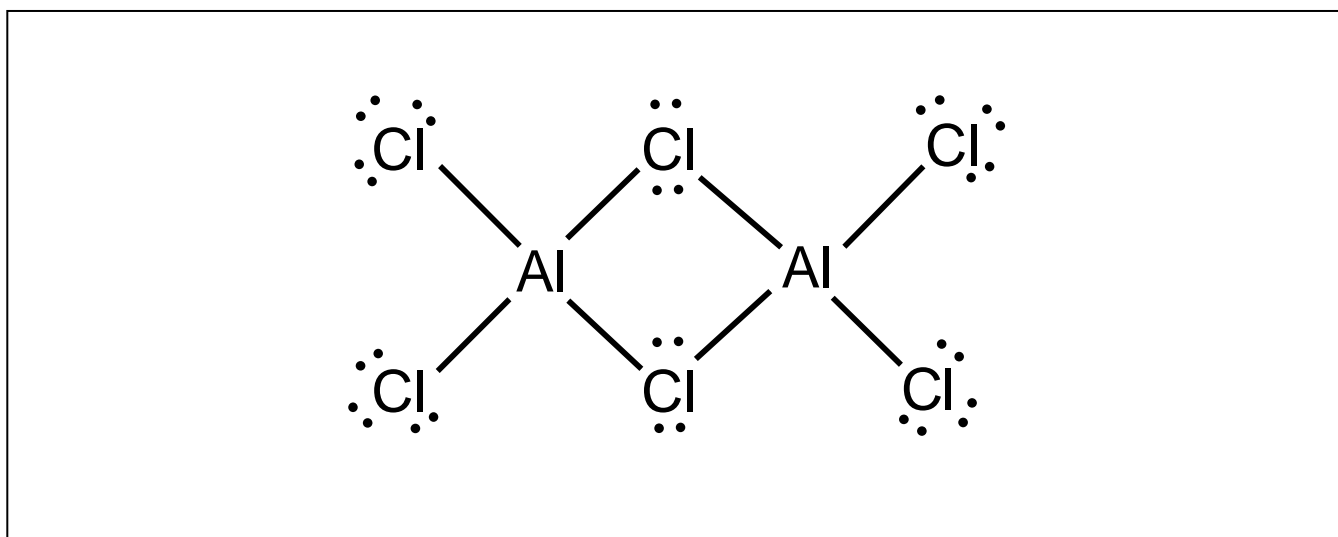
(d) ¿Por qué crees que la distancia B-N disminuye al bajar en el grupo de los halógenos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **Ayuda:** Ten en cuenta que en las especies X_3B-NH_3 el boro ya completa el octeto y su hibridización es sp^3 , por lo cual el mecanismo de retrodonación π está desactivado. **10 Marcas**

- i. Porque al bajar en el grupo, los halógenos vuelven al boro cada vez más pobre en densidad electrónica y consecuentemente el nitrógeno puede sustraerle mayor cantidad de densidad electrónica y acortar el enlace.



- ii. Porque al bajar en el grupo, los halógenos vuelven al boro cada vez más rico en densidad electrónica y consecuentemente el nitrógeno puede sustraerle mayor cantidad de densidad electrónica y acortar el enlace.
- iii. Porque al bajar en el grupo, los halógenos vuelven al boro cada vez más pobre en densidad electrónica y consecuentemente el nitrógeno puede sustraerle menor cantidad de densidad electrónica y acortar el enlace.
- iv. Porque al bajar en el grupo, los halógenos vuelven al boro cada vez más rico en densidad electrónica y consecuentemente el nitrógeno puede sustraerle menor cantidad de densidad electrónica y acortar el enlace.

(e) El cloruro de Aluminio molecular posee la fórmula Al_2Cl_6 . En dicha molécula, los dos átomos de aluminio poseen entornos idénticos mientras que los átomos de cloro se enlazan de dos formas diferentes. Propón una estructura de Lewis razonable para esta especie. **20 Marcas. Cualquier otra estructura que dibujen que sea razonable es aceptada.**



(f) ¿Por qué crees que el cloruro de boro (BCl_3) se presentan en forma de monómeros mientras que el de aluminio (Al_2Cl_6) en forma de dímero? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **10 Marcas**

- i. Porque la retrodonación π en el caso del aluminio es menos eficiente que en el caso del boro, impidiendo la formación del monómero.
- ii. Porque la retrodonación π en el caso del boro es menos eficiente que en el caso del aluminio, impidiendo la formación de dímeros.
- iii. Porque la retrodonación π en el caso del aluminio es más eficiente que en el caso del boro, impidiendo la formación del monómero.
- iv. Porque la retrodonación π en el caso del boro es más eficiente que en el caso del aluminio, impidiendo la formación del monómero.



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