



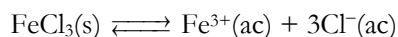
Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus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

Nota Inicial: Presentación del Examen

El examen de este año está tematizado en el análisis de la química de los metales de transición cuando los mismos se encuentran formando especies en solución. Si bien los sistemas de estudio son especies nuevas con las cuales probablemente no estés familiarizado, no te preocupes ya que todas las preguntas están vinculadas a temáticas que tocan los ejes centrales de la química que se estudia en Nivel 2, por lo que vas a poder avanzar.

Ejercicio 1: ¿Qué es un Complejo? (34 Puntos)

Cuando una sal formada por cationes metálicos se disuelve, representamos el proceso a través de la siguiente ecuación química:



Al escribir “ $\text{Fe}^{3+}(\text{ac})$ ” en la ecuación anterior, estamos simplificando la estructura e identidad del catión disuelto ya que, en realidad, la especie presente en solución tiene este aspecto:

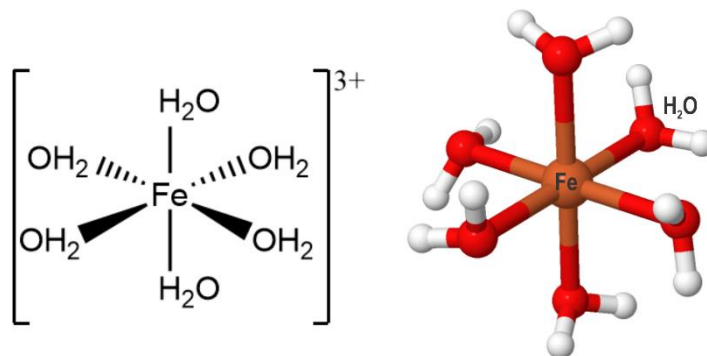
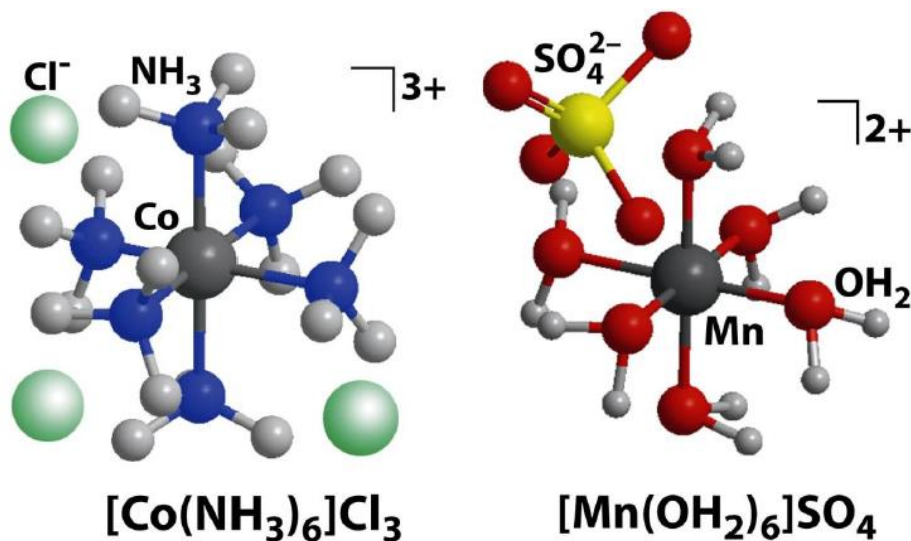


Figura 1: Esquema (izquierda) y estructura geométrica (derecha) de la especie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

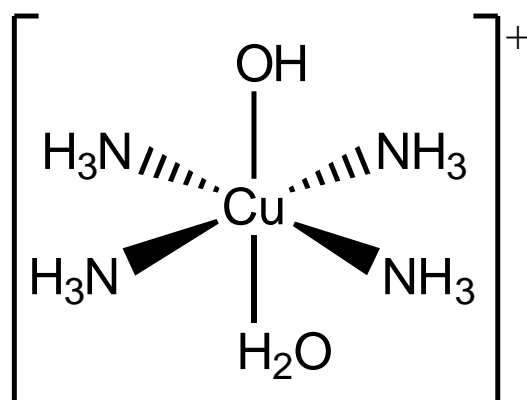
Esta molécula, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (“catión hexa-acuo hierro (III)”), es un “compuesto de coordinación” o “complejo metálico”. La química de coordinación es una parte fundamental de la química de los metales de transición, ya que en solución los mismos se encuentran formando complejos.

Un complejo, entonces, estará formado por un metal central (en el caso anterior, el Fe^{3+}) y un conjunto de moléculas/átomos/iones unidos al mismo, a los que llamaremos “ligandos” (en el caso anterior, los ligandos son las aguas). Algunos ejemplos de complejos sencillos se presentan a continuación:



Si bien en los ejemplos presentados hasta ahora el metal siempre se rodea de 6 ligandos adoptando una geometría local octaédrica, es importante resaltar que existen complejos con geometrías de variados tipos en los cuales el metal se coordina a cantidades diferentes de ligandos. Independientemente de esto, en este examen focalizaremos en las especies octaédricas.

(a) Para el complejo cuya estructura se presenta a continuación, indica el estado de oxidación del metal y la cantidad e identidad de los ligandos:



Estado de oxidación del metal: _____

Ligando 1:

Identidad: _____ Cantidad: _____

Ligando 2:

Identidad: _____ Cantidad: _____

Ligando 3:

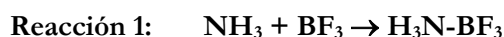
Identidad: _____ Cantidad: _____



La formación de un complejo históricamente se entendió como una reacción “ácido-base de Lewis”. En este tipo de reacciones, un enlace químico se forma porque una especie rica en electrones (la base de Lewis) los comparte con una especie deficiente en electrones (el ácido de Lewis), formando un enlace químico tal como se ejemplifica a continuación:

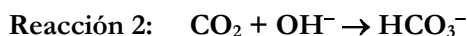


- (b) Para las reacciones que se describen a continuación, indica si las mismas pueden considerarse reacciones ácido-base de Lewis. En caso afirmativo, indica la identidad del ácido y de la base. En caso negativo, escribe “NO” en los lugares destinados a colocar respuestas.



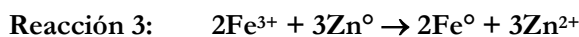
¿Es reacción ácido base de Lewis?: _____

Ácido de Lewis: _____ ; Base de Lewis: _____



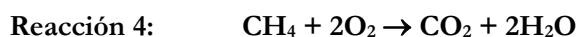
¿Es reacción ácido base de Lewis?: _____

Ácido de Lewis: _____ ; Base de Lewis: _____



¿Es reacción ácido base de Lewis?: _____

Ácido de Lewis: _____ ; Base de Lewis: _____



¿Es reacción ácido base de Lewis?: _____

Ácido de Lewis: _____ ; Base de Lewis: _____

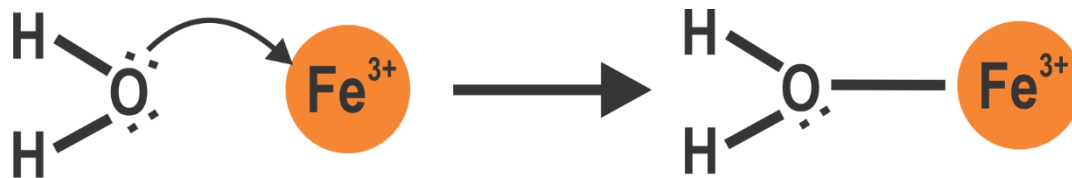


¿Es reacción ácido base de Lewis?: _____

Ácido de Lewis: _____ ; Base de Lewis: _____



A la hora de formar un complejo, el metal actúa como ácido de Lewis y los ligandos como bases de Lewis:



Habiendo presentado y descrito el fenómeno de coordinación, llegó la hora de analizar las implicancias del proceso, ya que uno de los aspectos más interesantes de la química de coordinación es el hecho de que tanto las propiedades de los metales como la de los ligandos se ven afectadas por la formación del enlace entre ambos.

A lo largo de los próximos ejercicios exploraremos estos efectos.

Parte 1: Cambio de las propiedades ácido-base de los ligandos al coordinarse

Una hecho notable vinculado al proceso de coordinación es observar que al disolver $\text{FeCl}_3(\text{s})$ en agua pura y medir el pH de la solución, el mismo resulte fuertemente ácido.

Este fenómeno, conocido con el nombre de “acidez de cationes”, se produce debido a que al coordinarse al centro metálico, las moléculas de aguas se vuelven más ácidas que cuando están “libres”, con lo que proceden equilibrios ácido-base como el siguiente:



En la ecuación anterior, un agua coordinada es susceptible de desprotonarse acidificando el medio y formando un “hidroxocomplejo” (en este caso, la especie se llama “penta-acuo mono-hidroxo hierro(III)”).

(c) ¿A qué atribuyes que las moléculas de aguas coordinadas sean más ácidas que el agua libre? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. Esto se debe a que en la reacción A-B de Lewis que produce el complejo, el hierro (el ácido) sustrae densidad electrónica del ligando (la base). Esto aumenta la polarización en el agua, disminuyendo de la δ^+ sobre el H, facilitando su liberación al medio.

ii. Esto se debe a que en la reacción A-B de Lewis que produce el complejo, el hierro (el ácido) sustrae densidad electrónica del ligando (la base). Esto aumenta la polarización en el agua, aumentando la δ^+ sobre el H, facilitando su liberación al medio.

iii. Esto se debe a que en la reacción A-B de Lewis que produce el complejo, el hierro (el ácido) sustrae densidad electrónica del ligando (la base). Esto aumenta la polarización en el agua, aumentando la δ^+ sobre el H, dificultando su liberación al medio.



- iv.* Esto se debe a que en la reacción A-B de Lewis que produce el complejo, el hierro (el ácido) sustrae densidad electrónica del ligando (la base). Esto disminuye la polarización en el agua, aumentando la δ^+ sobre el H, facilitando su liberación al medio.



- (d) Calcula el pH de una solución en la cual se disuelven 100 g de $\text{FeCl}_3(\text{s})$ en 1,0 L de agua.

pH=_____



Al disolver sales de diferentes metales en agua, el pH observado para las soluciones varía. Esto se debe a que los hexa-acuo complejos formados ($[M(H_2O)_6]^{n+}$) presentan valores distintos de K_a . En líneas generales, la acidéz de diferentes cationes está vinculada al poder polarizante de los mismos, cuantificado a través de su relación carga/radio (q/r). Cationes más polarizantes resultan ser más ácidos.

(e) Una solución 0,5M de $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ posee un pH superior al de una de Fe^{3+} de idéntica concentración. ¿A qué crees que se deba esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Esto se debe a que el catión Mn^{2+} tiene mayor q/r que el catión Fe^{3+} , por lo que polariza en mayor medida a sus aguas coordinadas, liberando mayor cantidad de protones al medio.
- ii.* Esto se debe a que el catión Mn^{2+} tiene menor q/r que el catión Fe^{3+} , por lo que polariza en menor medida a sus aguas coordinadas, liberando mayor cantidad de protones al medio.
- iii.* Esto se debe a que el catión Mn^{2+} tiene menor q/r que el catión Fe^{3+} , por lo que polariza en menor medida a sus aguas coordinadas, liberando menor cantidad de protones al medio.
- iv.* Esto se debe a que el catión Mn^{2+} tiene mayor q/r que el catión Fe^{3+} , por lo que polariza en mayor medida a sus aguas coordinadas, liberando menor cantidad de protones al medio.

(f) A pesar de que existe la especie $[Na(H_2O)_6]^+$, el pH de una solución 1M de NaCl es 7. ¿A qué crees que se debe esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Esto se debe a que el Na^+ es muy polarizante.
- ii.* Esto se debe a que el Na^+ es muy poco polarizante.
- iii.* Esto se debe a que el Na no es un metal de transición.
- iv.* Esto se debe a que el Na basicifica el medio.

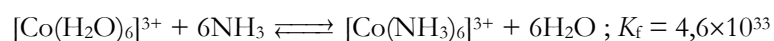
(g) ¿Cómo esperas que sea la basicidad de un amoníaco que se encuentra coordinado a un metal, respecto a la del amoníaco libre? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Mayor
- ii.* Menor
- iii.* Igual



Parte 2: Cambio en las propiedades redox del metal al coordinarse

Se define la constante de formación de un complejo (K_f) como la constante de equilibrio asociada a formar el mismo a partir del análogo con 6 aguas (hexa-acuo complejo). Por ejemplo, el siguiente proceso describe la reacción química asociada a formación de la especie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



El fenómeno de coordinación afecta las propiedades del metal central, por ejemplo sus propiedades redox. No es lo mismo reducir $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ cuando el metal se encuentra coordinado por aguas a cuando el mismo está coordinado por amoníacos.

- (h) Sabiendo que $E^\circ([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}) = 1,95\text{V}$, que $K_f([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1,3 \times 10^5$ y que $K_f([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 4,6 \times 10^{33}$, calcula el valor del $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$.

$$E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \text{_____ V}$$



(i) ¿A qué atribuyes que sea más difícil reducir $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ cuando el mismo está coordinado a amoníaco respecto a agua? Si no pudiste responder el ítem (h), asume que $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,3 \text{ V}$. Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

- i.* Esto se debe a que el amoníaco estabiliza en mayor medida a la especie de Co(III) , facilitando su reducción.
- ii.* Esto se debe a que el amoníaco estabiliza en menor medida a la especie de Co(III) , dificultando su reducción.
- iii.* Esto se debe a que el amoníaco estabiliza en mayor medida a la especie de Co(III) , dificultando su reducción.
- iv.* Esto se debe a que el amoníaco estabiliza en menor medida a la especie de Co(III) , facilitando su reducción.

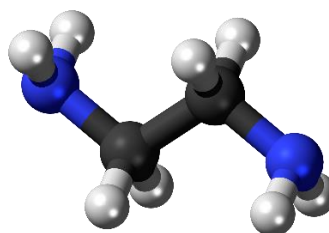
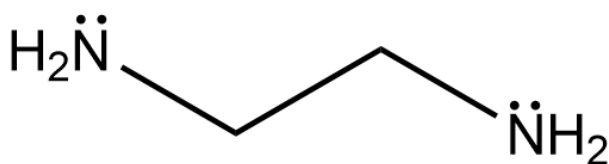
(j) ¿Utilizarías NH_3 para evitar que soluciones de Co(III) oxiden al agua? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. Dato: $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$. Si no pudiste responder el ítem (h), asume que $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,3 \text{ V}$.

- i.* No, ya que si bien el amoníaco coordinará al Co(III) , el complejo formado puede oxidar al agua.
- ii.* Sí, ya que el amoníaco coordinará al Co(III) , y el complejo formado puede oxidar al agua.
- iii.* Sí, ya que el amoníaco coordinará al Co(III) , y el complejo formado no puede oxidar al agua.
- iv.* No, ya que si bien el amoníaco coordinará al Co(III) , el complejo formado no puede oxidar al agua.



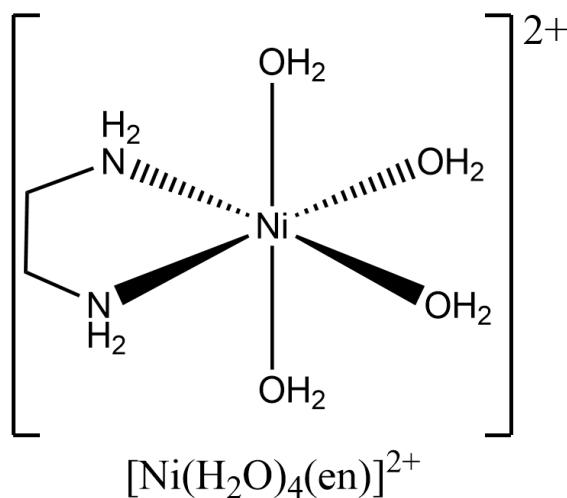
Ejercicio 2: Ligandos polidentados e isomería (33 Puntos)

Tal como se comentó en el ejercicio anterior, bajo las condiciones adecuadas cualquier molécula puede coordinarse a un metal. De hecho, algunos ligandos tienen la característica de tener más de una zona reactiva mediante la cual pueden “morder” al centro metálico, por lo que se los conoce como ligandos “polidentados”. Un ejemplo clásico de este tipo de especies es la etilendiamina (a quien abreviaremos como “en” en las fórmulas de los complejos que la contienen).



(a) Nombra empleando las reglas de la IUPAC a la etilendiamina (en):

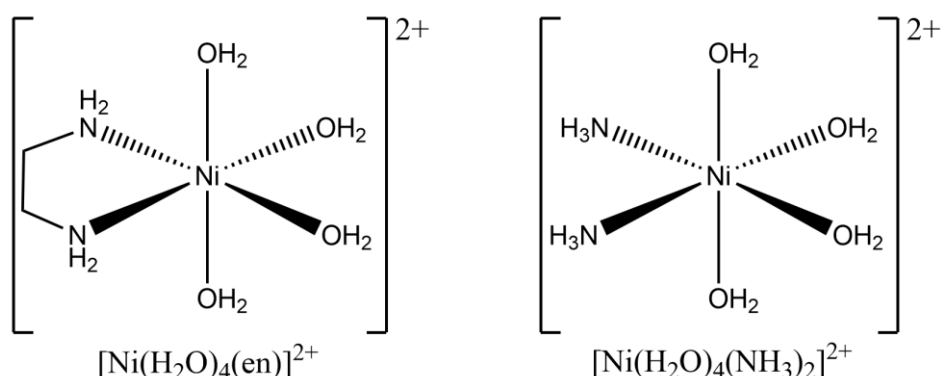
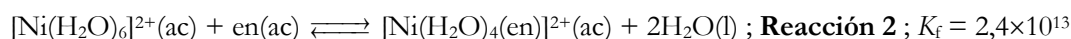
La etilendiamina puede coordinar un centro metálico “mordiéndolo” en dos posiciones simultáneamente, y por eso se la define como “ligando bidentado”. En el ejemplo que se presenta a continuación se observa que la misma ocupa dos posiciones de coordinación en la estructura octaédrica de la especie $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$.





Parte 1: El “efecto quelato”

Una característica distintiva de los ligandos polidentados es que la constantes de formación de los complejos que forman suelen ser extremadamente elevadas. A este fenómeno se lo conoce con el nombre de “efecto quelato”. Por ejemplo, comparemos estos procesos:



Es importante notar que si bien las constantes de equilibrio difieren en muchos órdenes de magnitud, no sucede lo mismo con los $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$, que posee valores similares para ambas reacciones ($\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el complejo con amoníacos y $\Delta H^\circ_{\text{rxn}} = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el complejo con etilendiamina).

(b) ¿A qué crees que se debe que los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ sean tan parecidos para los dos procesos? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

i. La similitud en los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a que en ambos casos los enlaces que se rompen y los que se forman son análogos, rompiéndose dos enlaces Ni-N y formándose dos enlaces nuevos Ni-O, y los nitrógenos de la etilendiamina no son similares químicamente a los del amoníaco.

ii. La similitud en los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a que en ambos casos los enlaces que se rompen y los que se forman son análogos, rompiéndose dos enlaces Ni-O y formándose dos enlaces nuevos Ni-N, y los nitrógenos de la etilendiamina son similares químicamente a los del amoníaco.



iii. La similitud en los valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}$ se debe a que en ambos casos los enlaces que se rompen y los que se forman son análogos, rompiéndose dos enlaces Ni-O y formándose dos enlaces nuevos Ni-N, y los nitrógenos de la etilendiamina no son similares químicamente a los del amoníaco.

iv. La similitud en los valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{rxn}}$ se debe a que en ambos casos los enlaces que se rompen y los que se forman son análogos, rompiéndose dos enlaces Ni-N y formándose dos enlaces nuevos Ni-O, y los nitrógenos de la etilendiamina son similares químicamente a los del amoníaco.

(c) Calcula los valores de $\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}}$ para las **Reacciones 1 y 2**.

$$\Delta S^{\circ}(\text{Reacción 1}) = \text{_____} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}(\text{Reacción 2}) = \text{_____} \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$



(d) ¿A qué crees que se debe la diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. Si no pudiste resolver el ítem (c), supone que $\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = 20 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ para la **Reacción 1** y $\Delta S^\circ_{\text{rxn}} = 200 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ para la **Reacción 2**.

- i.* La diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a que la coordinación de un ligando monodentado está acompañada por la liberación a la solución de múltiples ligandos polidentados.
- ii.* La diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a que la coordinación de un ligando polidentado está acompañada por la liberación a la solución de múltiples ligandos monodentados.
- iii.* La diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a que la reacción se lleva a cabo en fase acuosa.
- iv.* La diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a los diferentes valores de las constantes de formación (K_f) de los complejos.
- v.* La diferencia en los valores de $\Delta S^\circ_{\text{rxn}}$ se debe a los diferentes valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ de los procesos.

(e) Habiendo analizado las contribuciones entálpicas y entrópicas del proceso, ¿cómo explicas finalmente el “efecto quelato”? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta.

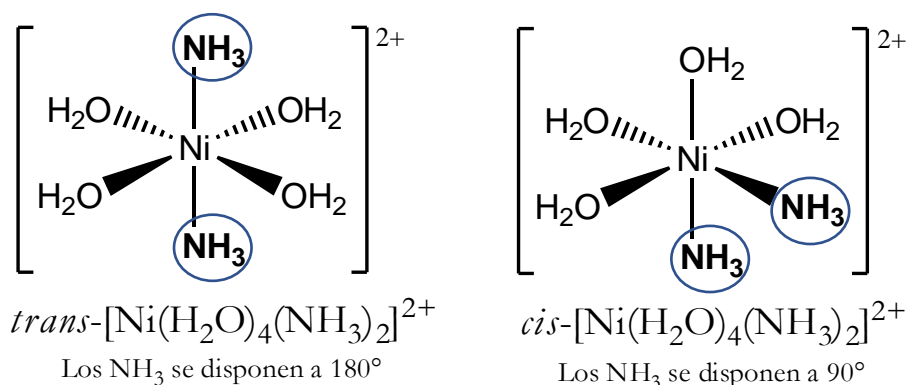
- i.* El efecto quelato tiene origen entrópico.
- ii.* El efecto quelato tiene origen entálpico.
- iii.* El efecto quelato se debe a que los nitrógenos de la etilendiamina son más básicos que los del amoníaco.
- iv.* El efecto quelato se debe a que los nitrógenos del amoníaco son más básicos que los de la etilendiamina.
- v.* Ninguna de las anteriores es correcta.



Parte 2: Isomería en Compuestos de Coordinación

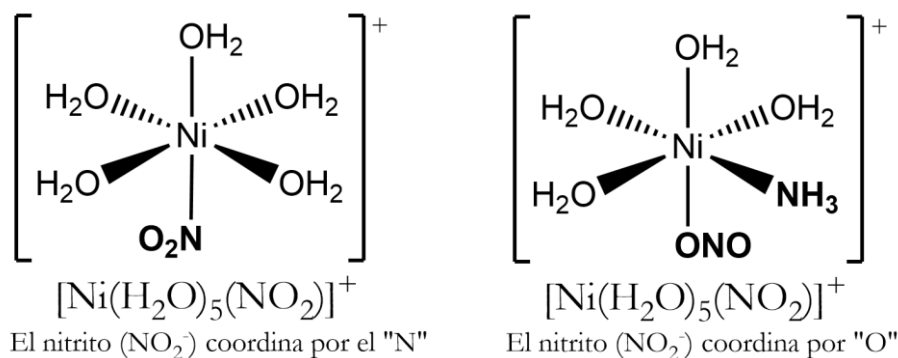
Tal y como sucede con las moléculas orgánicas, los compuestos de coordinación pueden presentarse en forma de isómeros. Si bien hay múltiples tipos de isomería, aquí nos centraremos en dos tipos específicos:

- La **Isomería Geométrica** es producida cuando los ligandos se ubican en diferentes posiciones de coordinación relativa unos de otros dentro de la estructura octaédrica. A modo de ejemplificar, un complejo de fórmula $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ da lugar a dos isómeros geométricos, tal como se muestra a continuación:



Es interesante marcar que si quisiésemos buscar más isómeros geométricos para esta especie, cualquier otra estructura que dibujáramos resultaría en una versión rotada de alguno de estos dos isómeros, por lo que se trataría de la misma molécula. La especie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ se presenta entonces en forma de dos isómeros geométricos: el isómeros *cis* y el isómero *trans* (no es necesario que sepas nombrarlos, pero es importante que los identifiques y notes que son diferentes especies)

- La **Isomería de Enlace** se presenta cuando un ligando puede coordinar por diferentes sitios. A modo de ejemplificar, el ion nitrito (NO_2^-) puede coordinar al metal enlazándose por el átomo de oxígeno o por el átomo de nitrógeno, dando lugar a dos especies diferentes:



Es importante enfatizar que, pese a que responden a la misma fórmula molecular, los isómeros tanto geométricos como de enlace representan moléculas diferentes, con propiedades físicas y químicas diferenciadas.



- (f) Teniendo en cuenta que para la etilendiamina el largo de la cadena molecular no permite que los dos nitrógenos coordinen a 180° entre sí, dibuja la especie $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ y comenta si esperas isómeros de algún tipo para este compuesto.

¿Esperas isómeros para la especie $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$? (SI/NO) = _____

- (g) Dibuja todos los isómeros geométricos de la especie octaédrica $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$.

Cantidad de isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$ = _____



(h) Dibuja todos los isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Cantidad de isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ = _____



32^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

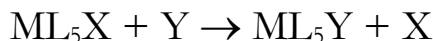
(i) Dibuja todos los isómeros (geométricos + de enlace) existentes para la especie $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)]^+$.

Cantidad de isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)]^{2+} = \underline{\hspace{2cm}}$



Ejercicio 3: Reactividad (33 Puntos)

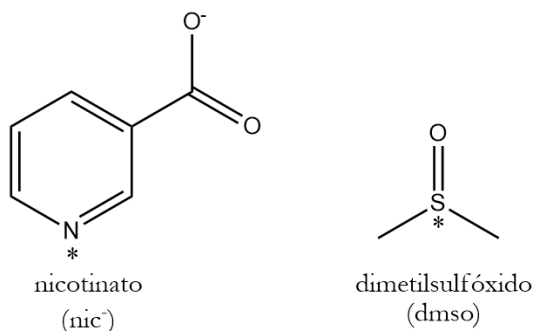
Una de las reacciones típicas de los compuestos de coordinación es el proceso de sustitución de ligandos. Para un compuesto genérico hexacoordinado análogo a los que analizamos a lo largo de este examen, el proceso puede describirse según:



Aquí:

- **M** denota al metal central.
- **X** es llamado “ligando saliente”, y forma parte del complejo inicial pero se disocia de **M** en los productos.
- **Y** es llamado “ligando entrante”, y se encuentra libre inicialmente pero se coordina a **M** en los productos.
- Los ligandos **L** son llamados “espectadores”, y se preservan coordinados a **M** a lo largo de todo el proceso.

Se midió la cinética de sustitución de nicotinato (nic) por dimetilsulfóxido (dmsO) en el complejo $[Fe(CN)_5(nic)]^{4-}$. La figura que se presenta a continuación muestra la estructura molecular de los ligandos nic y dmsO. Los * representan los sitios por los cuales los ligandos coordinan al metal (ambos son “monodentados”, o sea que coordinan al metal por una única posición).



(a) Describe la estructura electrónica del dmsO empleando el modelo de Lewis.



- (b) Predice la geometría molecular local en torno a los átomos no terminales en el dmsó empleando algún marco teórico adecuado y describe la estructura electrónica de la molécula empleando la Teoría de Enlace de Valencia. En caso de que no corresponda completar alguna opción en las secciones de hibridización o de descripción de los enlaces, escribe la palabra “NO”.

Geometría Molecular

Teoría empleada para realizar las predicciones = _____

Geometría Molecular local en torno al S = _____

Geometría Molecular local en torno a los C = _____

Hibridización Atómica

Hibridación del S = _____

Hibridación de los C = _____

Hibridación del O = _____

Hibridación de los H = _____

Descripción de los enlaces

Enlace entre S y O:

Número de enlaces σ = _____ ; Descripción de los enlaces σ = _____

Número de enlaces π = _____ ; Descripción de los enlaces π = _____

Enlaces entre S y C:

Número de enlaces σ = _____ ; Descripción de los enlaces σ = _____

Número de enlaces π = _____ ; Descripción de los enlaces π = _____

Enlaces entre C y H:

Número de enlaces σ = _____ ; Descripción de los enlaces σ = _____

Número de enlaces π = _____ ; Descripción de los enlaces π = _____



- (c) Describe la ecuación química asociada al proceso de sustitución de nic^- por dmsO en el complejo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{nic})]^{4-}$. Indica la identidad del ligando entrante, saliente y espectadores y también el estado de oxidación del metal en los complejos.

Ecuación Química asociada al proceso:

Estado de Oxidación del metal = _____

¿Quién es el ligando saliente? = _____

¿Quién es el ligando entrante? = _____

¿Quiénes son los ligandos espectadores? = _____

Se realizó el experimento de sustitución a 25°C empleando el método de las velocidades iniciales, arrojando los siguientes resultados:

Experimento	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{nic})]^{4-} / \text{M}$	$[\text{dmsO}] / \text{M}$	$v_0 / \text{M}\cdot\text{s}^{-1}$
1	0,1	0,1	$8,33 \times 10^{-5}$
2	0,2	0,1	$1,66 \times 10^{-4}$
3	0,3	0,2	$5,00 \times 10^{-4}$

- (d) Determina el orden en cada uno de los reactivos, el orden global de la reacción y la constante de velocidad del proceso. No te olvides de colocar las unidades de la constante de velocidad.



32^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
EXAMEN

RESERVADO PARA LA OAQ

Orden en $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{nic})]^{4+}$ = _____ ; Orden en nic = _____ ; Orden Global = _____
 k = _____



Para este experimento, se encontró que la constante de velocidad del proceso depende de la temperatura siguiendo la ecuación (T en K):

$$\ln k = 12,56 - \frac{5172}{T}$$

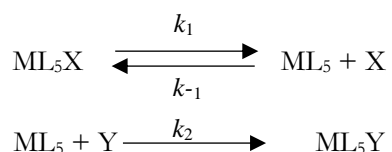
(e) Calcula la Energía de Activación del proceso.

$E^{\text{act}} =$ _____ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

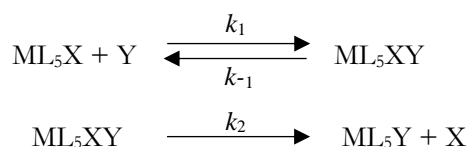


Los procesos de sustitución de ligandos proceden a través de dos mecanismos de reacción principales:

- **Procesos Disociativos (D)**, en donde en un primer paso se produce la salida del ligando saliente, formando un complejo intermediario con 5 ligandos (pentacoordinado) que posteriormente reacciona con el ligando entrante para formar el producto.



- **Procesos Asociativos (A)**, en donde en un primer paso el ligando entrante se adiciona sobre el complejo de partida, formando un complejo intermediario con 7 ligandos (heptacoordinado), que posteriormente disocia el ligando saliente y genera el producto.



- (f) Indica, para ambos tipos de mecanismos, la identidad química de los reactivos, productos, e intermediarios.

Mecanismo Disociativo (D)

Reactivos = _____

Productos = _____

Intermediarios = _____

Mecanismo Asociativo (A)

Reactivos = _____

Productos = _____

Intermediarios = _____



- (g) Deduce la expresión de la velocidad de reacción para un proceso de sustitución de ligandos que procede por un mecanismo de tipo **Asociativo (A)**.



A partir del mecanismo planteado más arriba, puede deducirse la expresión de la velocidad de reacción de un proceso que obedece un mecanismo de sustitución **Disociativo (D)**:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}]}{k_{-1}[\text{X}] + k_2[\text{Y}]}$$

Esta expresión para la velocidad es compleja, y a partir de la misma no puede definirse, en principio, un orden de reacción determinado para los reactivos. Sin embargo, bajo ciertas condiciones experimentales, la velocidad puede reducirse a expresiones más sencillas y amigables:

- (h) Suponiendo que trabajas experimentalmente con concentraciones elevadas del ligando entrante **Y**, es razonable suponer que $k_{-1}[\text{X}] \ll k_2[\text{Y}]$. Determina la expresión de la velocidad del proceso para esta situación particular, indicando el orden en los reactivos y la constante de velocidad del proceso.

Orden en $[\text{ML}_5\text{X}] = \underline{\hspace{2cm}}$; Orden en $[\text{Y}] = \underline{\hspace{2cm}}$; $k = \underline{\hspace{2cm}}$



- (i) Suponiendo que trabajas experimentalmente con concentraciones bajas del ligando entrante Y, es razonable suponer que $k_{-1}[X] \gg k_2[Y]$. Determina la expresión de la velocidad del proceso para esta situación particular, indicando el orden en los reactivos y la constante de velocidad del proceso.

Orden en $[ML_5X] = \underline{\hspace{2cm}}$; Orden en $[Y] = \underline{\hspace{2cm}}$; $k = \underline{\hspace{2cm}}$



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$
$P_{\text{TOTAL}} = p_1 + p_2 + \dots + p_N$	$pV = nRT$	$p_i = x_i p_i^*$
$p_i = x_i p_T$	$\pi = 3,14$	$H = U + PV$
$G = H - TS$	$\Delta G = -nF\Delta E$	$\Delta G^0 = -RT \ln K$
<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:

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