



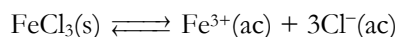
Nota: En la última hoja del examen encontrarás un conjunto de ecuaciones y datos que pueden resultarte útiles. Considera que $T = 298,15 \text{ K}$ en todos los casos a menos que se aclare explícitamente lo contrario. En los ejercicios que requieren cálculos numéricos para su resolución, muestra tus 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, 104 Marcas Totales)

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:

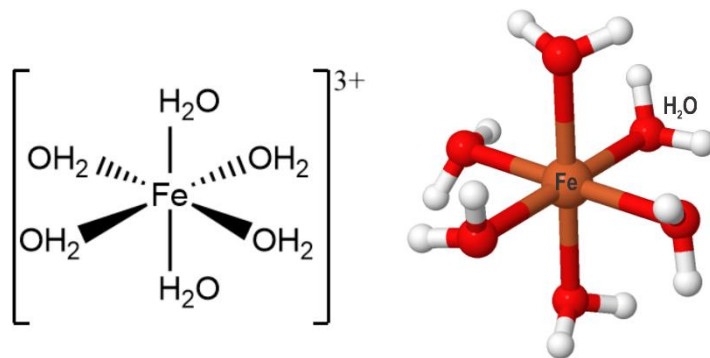


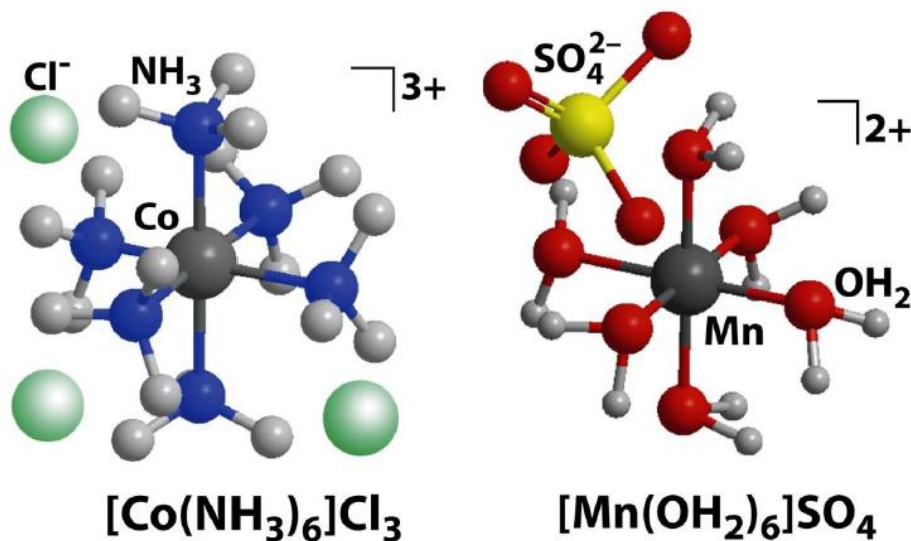
Figura 1: Esquema (izquierda) y estructura geométrica (derecha) de la especie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

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:

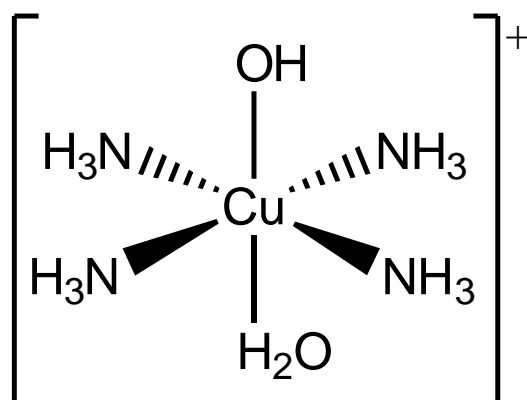


32ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN



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: +2

Ligando 1:

Identidad: OH⁻ Cantindad: 1

Ligando 2:

Identidad: NH₃ Cantindad: 4

Ligando 3:

Identidad: H₂O Cantindad: 1

(2 marcas cada ítem. 14 marcas totales)

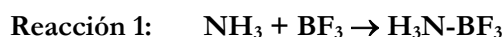


32^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

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:

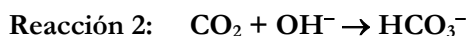


- (b) Para las reacciones que se describen a continuación, indica si las mismas pueden considerarse reacciones ácido-base de Lewis. En caso afirmativo, indica la identidad del ácido y de la base. En caso negativo, escribe “NO” en los lugares destinados a colocar respuestas.



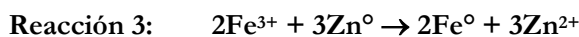
¿Es reacción ácido base de Lewis?: Si

Ácido de Lewis: BF₃; Base de Lewis: NH₃



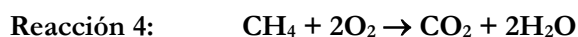
¿Es reacción ácido base de Lewis?: SI

Ácido de Lewis: CO₂; Base de Lewis: OH⁻



¿Es reacción ácido base de Lewis?: No

Ácido de Lewis: No; Base de Lewis: No



¿Es reacción ácido base de Lewis?: No

Ácido de Lewis: No; Base de Lewis: No



¿Es reacción ácido base de Lewis?: Si

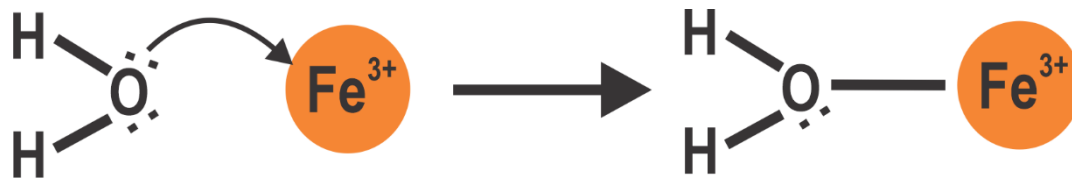
Ácido de Lewis: I₂; Base de Lewis: I⁻

(2 Marcas por decidir si es o no AB cada rxn. 1 marca por elegir correctamente al Acido y la base en cada caso)
(16 marcas totales)



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

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



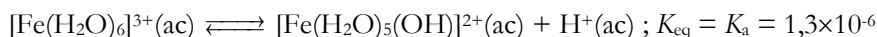
Habiendo presentado y descrito el fenómeno de coordinación, llegó la hora de analizar las implicancias del proceso, ya que uno de los aspectos más interesantes de la química de coordinación es el hecho de que tanto las propiedades de los metales como la de los ligandos se ven afectadas por la formación 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. **6 Marcas**

- 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.



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

- 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.

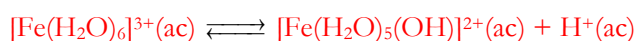


(d) Calcula el pH de una solución en la cual se disuelven 100 g de $\text{FeCl}_3(\text{s})$ en 1,0 L de agua.

En Nivel 2/2bis los estudiantes no están familiarizados con la resolución de estos ejercicios planteando balances de masa y carga, por lo que el ejercicio está pensado para ser resuelto con las metodologías clásicas de problemas de equilibrio químico. De cualquier modo, si un estudiante resuelve todo a través de balances, está perfecto.

$\text{Mr}(\text{FeCl}_3) = 162,204 \text{ g/mol}$ (2 marcas calcular el Mr)

$[\text{Fe}^{3+}] = n/V = m/(\text{Mr} \cdot V) = 100 \text{ g} / (162,204 \text{ g/mol} \cdot 1,0\text{L}) = 0,616 \text{ M}$ (2 marcas calcular la concentración)



EI	0,616M	0	0
EE	0,616-x	x	x

10 marcas plantear el equilibrio y su estequiometría

$$K_a = \frac{x^2}{0,616 - x} \rightarrow x^2 + K_a x - 0,616K_a = 0$$

Resolviendo la cuadrática... $x = [\text{H}^+] = 8,904 \times 10^{-4} \text{M}$

4 marcas resolver la ecuación y calcular el pH

Finalmente, $\text{pH} = 3,05$

18 MARCAS TOTALES

$\text{pH} = \underline{\quad 3,05 \quad}$



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

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. **6 Marcas**

- 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 deba esto? Marca con una cruz (X) la respuesta que consideres correcta. **6 Marcas**

- 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. **6 Marcas**

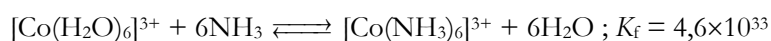
- i.* Mayor
- ii.* Menor
- iii.* Igual



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

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

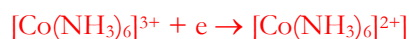
Se define la constante de formación de un complejo (K_f) como la constante de equilibrio asociada a formar el mismo a partir del análogo con 6 aguas (hexa-acuo complejo). Por ejemplo, el siguiente proceso describe la reacción química asociada a formación de la especie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$:



El fenómeno de coordinación afecta las propiedades del metal central, por ejemplo sus propiedades redox. No es lo mismo reducir $\text{Co}(\text{III}) \rightarrow \text{Co}(\text{II})$ 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 $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$.

Estoy buscando el E° asociado a la siguiente reacción:



La información que dispongo es la siguiente:



La ecuación deseada puede escribirse combinando las 3 ecuaciones planteadas, como (3) - (1) + (2). Con esto en mente, se llega a que $\Delta G^\circ_4 = \Delta G^\circ_3 - \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2 = -188,13 \text{ kJ/mol} + 192,14 \text{ kJ/mol} - 29,19 \text{ kJ/mol} = -25,19 \text{ kJ/mol}$

Finalmente, $E^\circ_4 = \Delta G^\circ_4 / (-nF) = +0,26\text{V}$

3 marcas por cada ecuación planteada correctamente. 2 marcas por calcular bien el ΔG° de cada una.

3 marcas por combinar bien las ecuaciones para formar la deseada

2 marcas por calcular bien el E° buscado

20 marcas totales

$$E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = \underline{\quad 0,26 \quad} \text{ V}$$



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

(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. **6 Marcas**

- 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 $E^\circ([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 0,3 \text{ V}$. **6 Marcas**

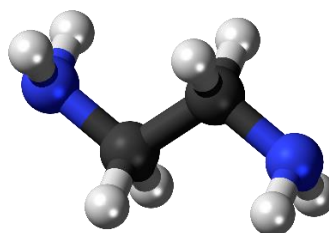
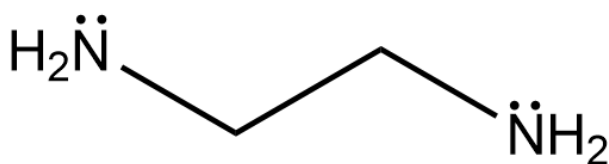
- i.* No, ya que si bien el amoníaco coordinará al Co(III) , el complejo formado puede oxidar al agua.
- ii.* Si, ya que el amoníaco coordinará al Co(III) , y el complejo formado puede oxidar al agua.
- iii.* Si, ya que el amoníaco coordinará al Co(III) , y el complejo formado no puede oxidar al agua.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



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

Ejercicio 2: Ligandos polidentados e isomería (33 Puntos, 108 Marcas Totales)

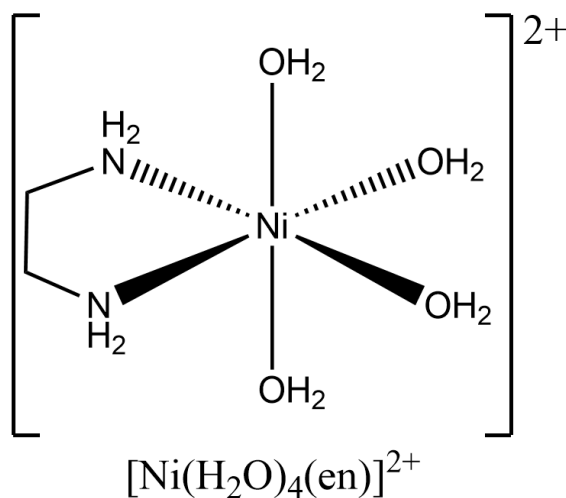
Tal como se comentó en el ejercicio anterior, bajo las condiciones adecuadas cualquier molécula puede coordinarse a un metal. De hecho, algunos ligandos tienen la característica de tener más de una zona reactiva mediante la cual pueden “morder” al centro metálico, por lo que se los conoce como ligandos “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):

1,2-diaminoetano
(5 Marcas)

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 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{en})]^{2+}$.

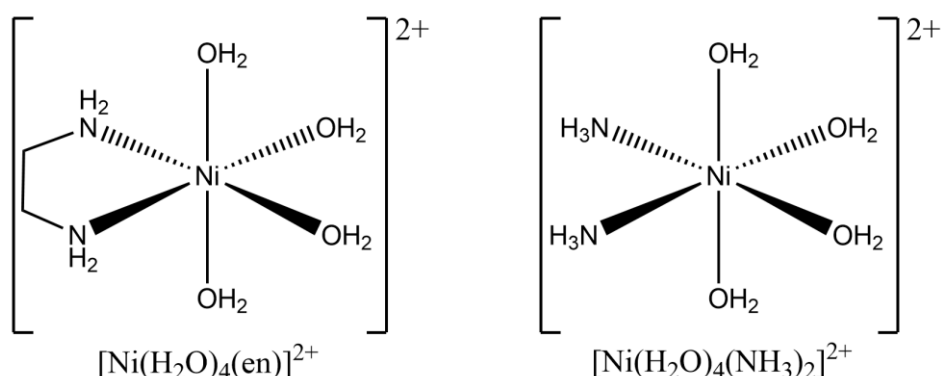
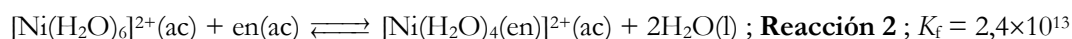




32ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

Parte 1: El “efecto quelato”

Una característica distintiva de los ligandos polidentados es que las 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. **8 Marcas**

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.



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

- 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**.

Conociendo las constantes de equilibrio de los procesos y los valores de ΔH° , se puede determinar de manera sencilla los valores de ΔS° :



$$K_f = 6,5 \times 10^4 \rightarrow \Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_f = -27,47 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_1 = (\Delta H^\circ_1 - \Delta G^\circ_1) / T = [(-20000 \text{ J/mol} - (-27470 \text{ J/mol})) / 298,15 \text{ K}] = 25,05 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$K_f = 2,4 \times 10^{13} \rightarrow \Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_f = -76,37 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ_2 = (\Delta H^\circ_2 - \Delta G^\circ_2) / T = [(-23000 \text{ J/mol} - (-76370 \text{ J/mol})) / 298,15 \text{ K}] = 179,00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5 Marcas el cálculo de ΔG° para cada reacción (4 por el procedimiento, 1 por las cuentas)

5 marcas el cálculo de ΔS° para cada reacción (4 por el procedimiento, 1 por las cuentas)

20 Marcas totales

$$\Delta S^\circ(\text{Reacción 1}) = \underline{\quad 25,05 \quad} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(\text{Reacción 2}) = \underline{\quad 179,00 \quad} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



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

(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**. **8 Marcas**

- 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. **8 Marcas**

- 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.

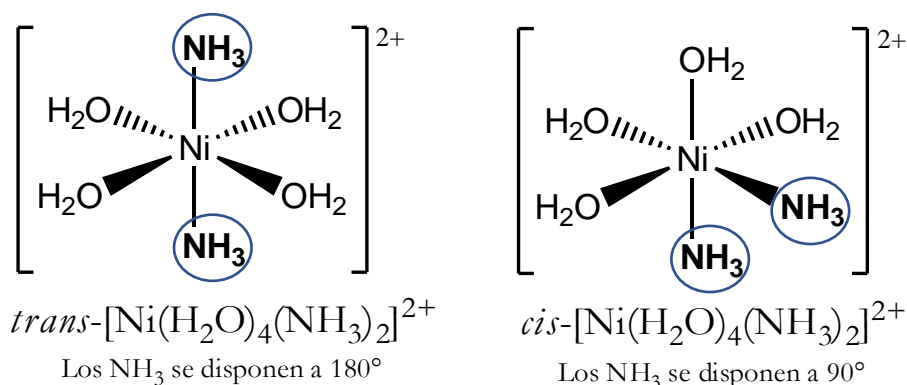


32^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

Parte 2: Isomería en Compuestos de Coordinación

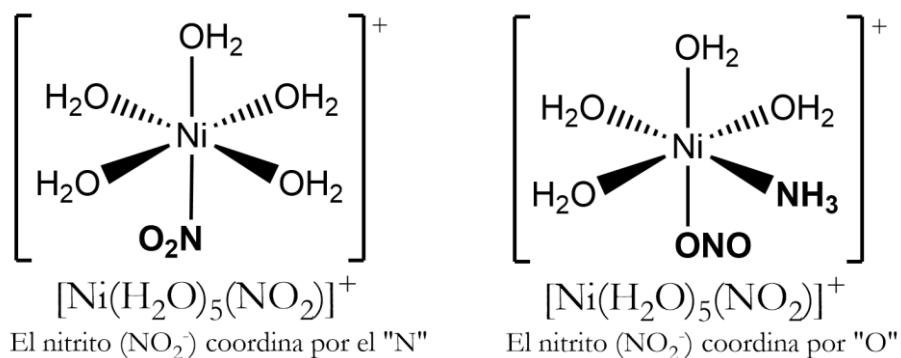
Tal y como sucede con las moléculas orgánicas, los compuestos de coordinación pueden presentarse en forma de isómeros. Si bien hay múltiples tipos de isomería, aquí nos centraremos en dos tipos específicos:

- 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:

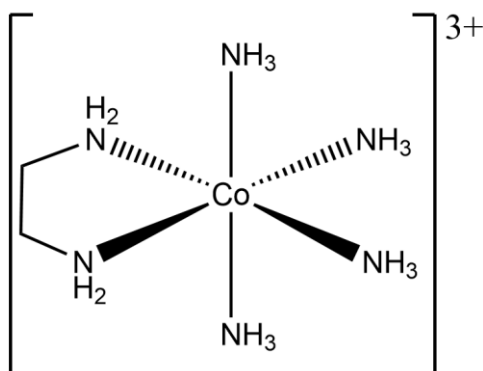


Es importante enfatizar que, pese a que responden a la misma fórmula molecular, los isómeros tanto geométricos como de enlace representan moléculas diferentes, con propiedades físicas y químicas diferenciadas.



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

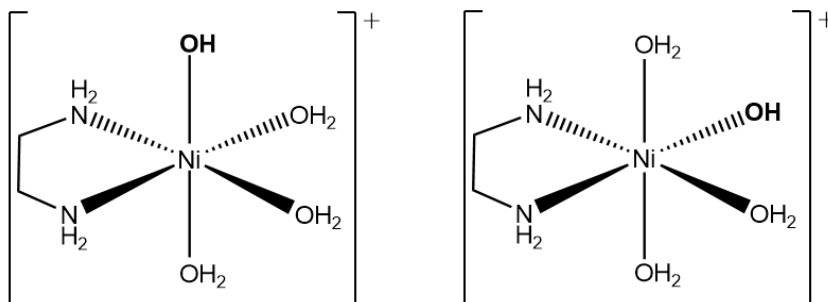
- (f) Teniendo en cuenta que para la etilendiamina el largo de la cadena molecular no permite que los dos nitrógenos coordinen a 180° entre sí, dibuja la especie $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ y comenta si esperas isómeros de algún tipo para este compuesto.



6 Marcas la estructura. 4 marcas por comentar que no tiene isómeros. 10 Marcas totales

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

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



5 Marcas por dibujar correctamente cada isómero.

-3 marcas por agregar una estructura repetida como si fuese un isómero diferente. (puntaje mínimo = 0)

3 Marcas por escribir correctamente el número de isómeros del sistema

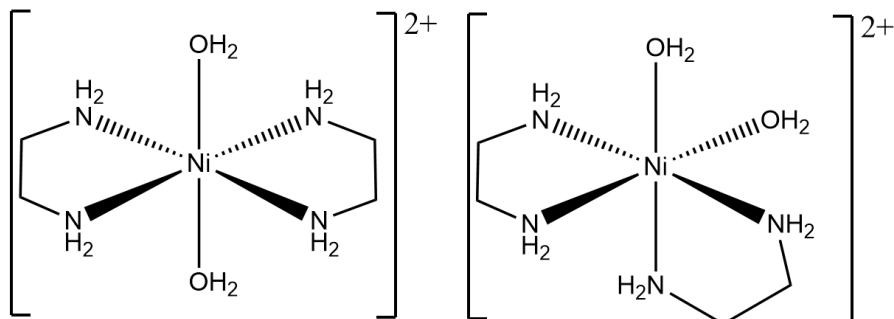
13 Marcas totales

Cantidad de Isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$ = 2



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

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



5 Marcas por dibujar correctamente cada isómero.

-3 marcas por agregar una estructura repetida como si fuese un isómero diferente. (puntaje mínimo = 0)

Nota: La segunda estructura tiene un isómero óptico. En caso de que lo dibujen y lo marquen como un isómero geométrico extra, darle todos los puntos. Si bien no es un isómero geométrico, ellos no tienen herramientas para diferenciarlos.

3 Marcas por escribir correctamente el número de isómeros del sistema

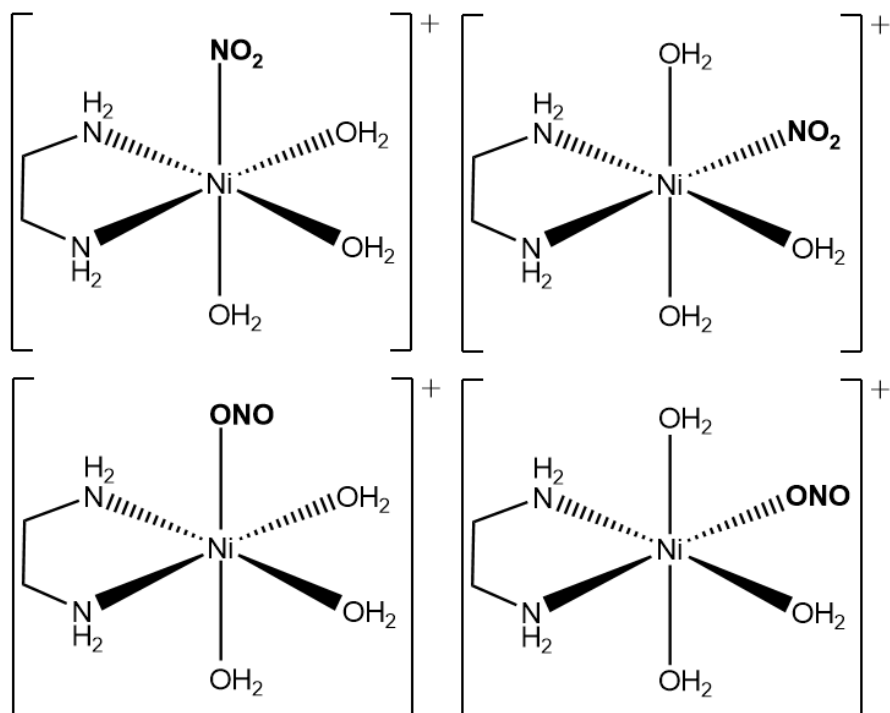
13 Marcas totales

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



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

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



5 Marcas por dibujar correctamente cada isómero.

-3 marcas por agregar una estructura repetida como si fuese un isómero diferente. (puntaje mínimo = 0)

3 Marcas por escribir correctamente el número de isómeros del sistema

23 Marcas totales

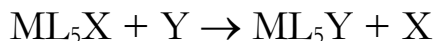
Cantidad de Isómeros geométricos de la especie $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)]^{2+} = \underline{\quad 4 \quad}$



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

Ejercicio 3: Reactividad (33 Puntos, 194 Marcas)

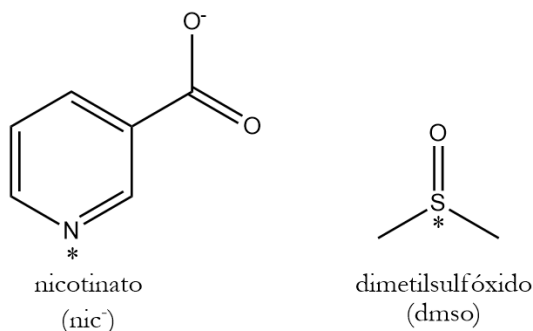
Una de las reacciones típicas de los compuestos de coordinación es el proceso de sustitución de ligandos. Para un compuesto genérico hexacoordinado análogo a los que analizamos a lo largo de este examen, el proceso puede describirse según:



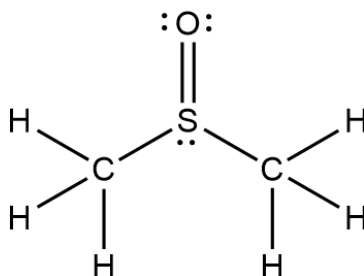
Aquí:

- **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 $[Fe(CN)_5(nic)]^+$. 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.



10 Marcas



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

- (b) Predice la geometría molecular local en torno a los átomos no terminales en el dmsO 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 (3 Marcas cada respuesta)

Teoría empleada para realizar las predicciones = TREPEV

Geometría Molecular local en torno al S = Piramidal

Geometría Molecular local en torno a los C = Tetraédrica

Hibridización Atómica (3 marcas cada respuesta)

Hibridación del S = sp³

Hibridación de los C = sp³

Hibridación del O = NO

Hibridación de los H = NO

Descripción de los enlaces (1 marca cada respuesta)

Enlace entre S y O:

Número de enlaces σ = 1 ; Descripción de los enlaces σ = sp³-p

Número de enlaces π = 1 ; Descripción de los enlaces π = p-d

Enlaces entre S y C:

Número de enlaces σ = 2 ; Descripción de los enlaces σ = sp³-sp³

Número de enlaces π = 0 ; Descripción de los enlaces π = NO

Enlaces entre C y H:

Número de enlaces σ = 6 ; Descripción de los enlaces σ = sp³-s

Número de enlaces π = 0 ; Descripción de los enlaces π = NO

33 Marcas totales



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

- (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: (8 Marcas)



Estado de Oxidación del metal = +2 (3 Marcas)

¿Quién es el ligando saliente? = nic^- (3 Marcas)

¿Quién es el ligando entrante? = dmsO (3 Marcas)

¿Quiénes son los ligandos espectadores? = CN^- (3 Marcas)

20 Marcas Totales

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
RESOLUCIÓN

El ejercicio se puede resolver de diferentes formas, de rigurosidad variable.

- Es aceptable que hagan las cuentas y lleguen a estos resultados a través de

$$\frac{v_i}{v_j} = \frac{k([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{nic}]^{4-})_i^n (\text{dmsO})_i^m}{k([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{nic}]^{4-})_j^n (\text{dmsO})_j^m}$$

Eligiendo sets de experimentos inteligentemente, pueden despejar n y m.

- También es aceptable que comparen “a ojo” los experimentos y argumenten coloquialmente.

De cualquier modo que resuelvan estará bien, y deben llegar a que el orden en ambos reactivos es 1.

La constante se consigue a través de cualquier experimento:

$$k = \frac{v_i}{k([\text{Fe}(\text{CN})_5\text{nic}]^{4-})_i^1 (\text{dmsO})_i^1}$$

$$k = 8,33 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

10 Marcas por cada orden bien calculado

2 Marcas por el orden global

10 Marcas por la constante de velocidad (5M el valor y 5M las unidades)

32 Marcas totales

Orden en $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{nic})]^{4-}$ = 1 ; Orden en nic = 1 ; Orden Global = 2

$$k = \underline{\hspace{2cm}} 8,33 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \underline{\hspace{2cm}}$$



32ª Olimpiada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

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.

Hay (al menos) dos formas de resolver este ejercicio:

Forma 1:

Se puede hacer un poco de álgebra sobre la ecuación de Arrhenius para presentarla como la ecuación dada:

$$k = Ae^{-\frac{E^{act}}{RT}} \rightarrow \ln(k) = \ln\left[Ae^{-\frac{E^{act}}{RT}}\right] \rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E^{act}}{RT}$$

Comparando la última expresión con la que entrega el ejercicio, se encuentra que $E^{act}/R = 5172$, por lo que $E^{act} = 43,00$ kJ.mol⁻¹.

Forma 2:

Tomar dos temperaturas cualesquiera y calcula k para las mismas empleando la ecuación dada. Luego, resolver el ejercicio empleando la Ecuación de Arrhenius.

De cualquiera de las dos formas, el procedimiento correcto del ejercicio vale 20 Marcas y llegar al resultado numérico correcto vale 5 marcas.

25 Marcas Totales

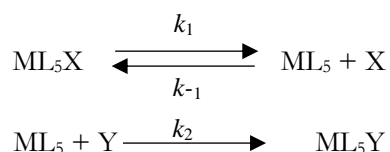
$$E^{act} = \underline{\hspace{2cm}43,00\hspace{2cm}} \text{ kJ.mol}^{-1}$$



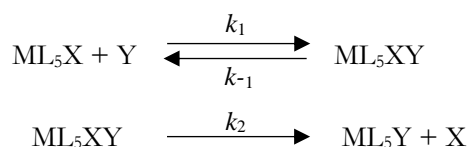
32^a Olimpíada Argentina de Química
CERTAMEN NACIONAL
NIVEL 2
RESOLUCIÓN

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 = _____ ML_5X ; Y _____

Productos = _____ ML_5 _____

Intermediarios = _____ ML_5Y ; X _____

Mecanismo Asociativo (A)

Reactivos = _____ ML_5X ; Y _____

Productos = _____ ML_5XY _____

Intermediarios = _____ ML_5Y ; X _____

4 Marcas cada opción. 24 Marcas Totales



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

- (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)**.

En primer lugar, hay que definir la velocidad de reacción como la velocidad de formación de algún producto o de consumo de algún reactivo.

$$v = - \Delta[\text{ML}_5\text{X}]/\Delta t = v_1 - v_{-1} ; v = - \Delta[\text{Y}]/\Delta t = v_1 - v_{-1} ; v = \Delta[\text{ML}_5\text{Y}]/\Delta t = v_2 ; v = \Delta[\text{X}]/\Delta t = v_2$$

Cualquiera de estas formas de expresar la velocidad de reacción será válida para resolver el mecanismo. Para hacerlo de manera más sencilla, utilizaré que $v = v_2$.

$$v = v_2 = k_2[\text{ML}_5\text{XY}]$$

Como busco expresar la velocidad en función de la concentración de los reactivos en lugar del intermediario, plantearé la hipótesis de EE para conseguir un vínculo entre las concentraciones:

Hipótesis de Estado Estacionario = La suma de las velocidades de los procesos que consumen al intermediario es igual a la suma de las velocidades de los procesos que lo acumula.

Planteando EE, se llega entonces a que $v_1 = v_{-1} + v_2$

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

$$[\text{ML}_5\text{XY}] = k_1[\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] / (k_{-1} + k_2)$$

$$\text{Finalmente, } v = k_1 k_2 [\text{ML}_5\text{X}][\text{Y}] / (k_{-1} + k_2)$$

5 Marcas por describir correctamente la velocidad del proceso a través de alguna alternativa

15 Marcas por resolver correctamente el mecanismo

20 Marcas Totales



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

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.

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

Si $k_{-1}[\text{X}] \ll k_2[\text{Y}]$, la expresión se reescribe como:

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

Lo cual define un orden 1 en ML_5X y un orden 0 en Y .

6 Marcas reducir la ecuación. 3 Marcas cada orden, 3 marcas por la constante.

15 Marcas Totales

Orden en $[\text{ML}_5\text{X}] = \underline{\quad 1 \quad}$; Orden en $[\text{Y}] = \underline{\quad 0 \quad}$; $k = \underline{\quad k_1 \quad}$



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

- (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.

$$v = \frac{k_1 k_2 [ML_5X][Y]}{k_{-1}[X] + k_2[Y]}$$

Si $k_{-1}[X] \gg k_2[Y]$, la expresión se reescribe como:

$$v = \frac{k_1 k_2 [ML_5X][Y]}{k_{-1}[X]}$$

Lo cual define un orden 1 en ML_5X , un orden 1 en Y (y un orden -1 en X, pero esto no se pregunta)

6 Marcas reducir la ecuación. 3 Marcas cada orden, 3 marcas por la constante.

15 Marcas Totales

Orden en $[ML_5X] =$ 1 ; Orden en $[Y] =$ 1 ; $k =$ $k_1 k_2 / k_{-1}$



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

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