

34^a OLIMPIADA ARGENTINA DE QUÍMICA
19 DE SEPTIEMBRE DE 2024
CERTAMEN ZONAL – NIVEL 2
RESPUESTAS

Utilizá la información de tu tabla periódica para obtener los datos atómicos que consideres necesarios. Podés suponer que las sustancias en estado gaseoso se comportan idealmente.

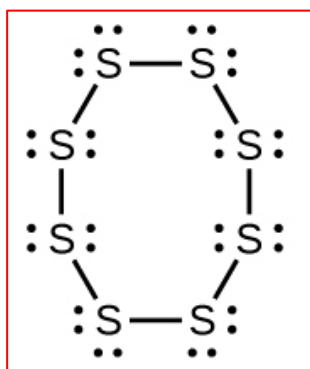
Nota: los distintos ítems de este examen no están relacionados entre sí. Si por algún motivo no podés resolver alguno de ellos, **continúa con el siguiente**.

Ejercicio 1 (35 Puntos)

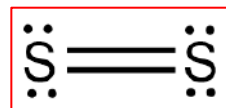
Empleando la técnica “Difracción de Rayos X” (DRX), se determinaron los valores experimentales para diferentes distancias de enlace en diferentes compuestos azufrados. La tabla que se presenta a continuación condensa la información obtenida:

Especie	d(S-S) / Å	d(S-O) / Å
Na ₂ S ₂ O ₃	2,01	1,47
S ₂	1,89	-
S ₈	2,04	-
Na ₂ SO ₄	-	1,49
BaS ₄ O ₆	2,02 / 2,1	1,46
H ₂ SO ₄	-	1,42 / 1,58

- (a) Construye estructuras de Lewis para las moléculas de S₂ y S₈ y explica por qué la distancia de enlace S–S es menor para S₂ respecto a la hallada en S₈. Ten en cuenta que la molécula S₈ es cíclica (los ocho azufres forman un ciclo de ocho miembros).



S_8

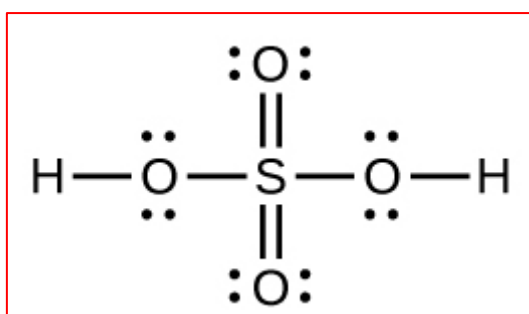


S_2

Los enlaces en la molécula de S_2 son dobles a diferencia de la molécula de S_8 en donde son simples. Eso explica que las longitudes de enlace sean diferentes: los enlaces dobles poseen distancias de enlaces más cortas que los simples. **3 Puntos parciales cada estructura. 6 Puntos totales**

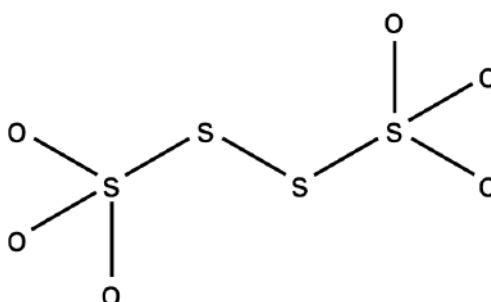
(b) ¿Por qué para el ácido sulfúrico se informan dos distancias de enlace distintas S–O?

La estructura de Lewis del ácido sulfúrico es la siguiente:

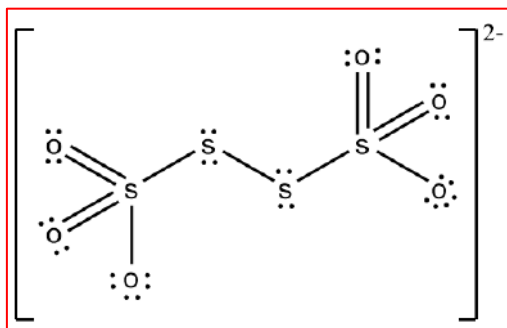


Como se puede observar, la estructura posee algunos enlaces dobles S=O (con los oxígenos terminales) y algunos enlaces simples S-O (con los oxígenos unidos a H). Estos enlaces poseerán distancias características diferentes, ya que se espera que los enlaces dobles sean más cortos (1,42 Å) que los simples (1,58 Å). **4 Puntos totales.**

(c) El ion tetrionato, $[S_4O_6]^{2-}$ presenta la siguiente conectividad:



- i. Describe la estructura electrónica del mismo mediante estructuras de Lewis. En caso de que corresponda, dibuja al menos 2 estructuras resonantes.



(+ resonantes, generadas cambiando los enlaces simples/dobles con los oxígenos terminales)

5 Puntos Parciales

- ii. Describe los enlaces en esta molécula empleando Teoría de Enlace de Valencia.

La descripción de los enlaces químicos mediante TEV es la siguiente:

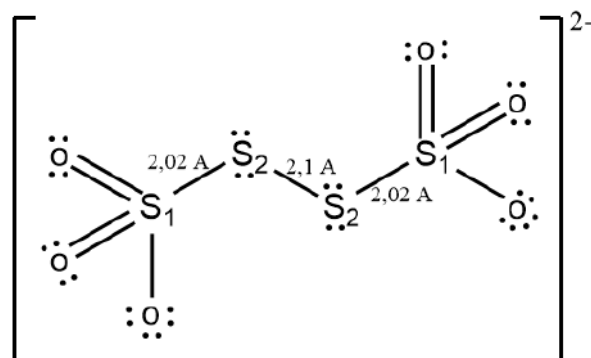
- Enlaces S-S : 3 $\sigma(\text{sp}^3\text{-sp}^3)$
- Enlaces S-O : 6 $\sigma(\text{sp}^3\text{-p})$ + 4 $\pi(\text{p-d})$

2 puntos cada tipo de enlace bien descripto (tipo de enlace y orbitales involucrados; 6 puntos parciales). 1 puntos la cantidad de enlaces de cada tipo (3 puntos parciales). 9 Puntos Totales.

- iii. ¿Por qué en esta molécula se presentan dos tipos de valores diferentes para los enlaces S-S? Indica en la estructura de la molécula qué distancia esperas para cada enlace.

Si bien todos los enlaces S-S son simples, las distancias características de los mismos presentan variaciones dependiendo de la identidad de los azufres involucrados.

Empleando argumentos moleculares, es esperable que los enlaces S-S que involucran azufres unidos a oxígeno (S_1) sean más cortos que los enlaces S-S que involucran los azufres centrales (S_2).



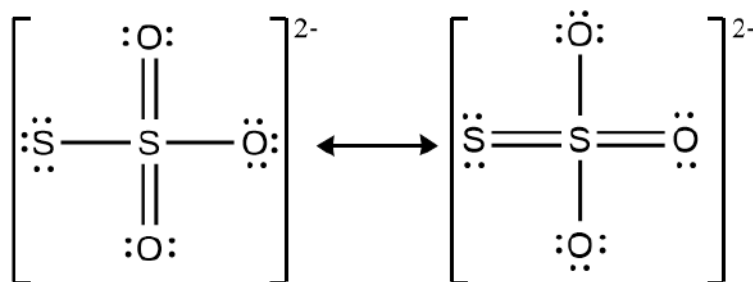
Esto se puede entenderse analizando que los S_1 son más pequeños (poseen menor radio) que los S_2 , ya que:

- 1- Los S_1 son más pobres en electrones debido a que los oxígenos les sustraen densidad electrónica, con lo cual sus electrones percibe una carga nuclear efectiva mayor, contrayéndose.
- 2- Los S_1 poseen un estado de oxidación formal de +5, contra los S_2 que poseen un estado de oxidación formal de 0. Es esperable que los átomos posean menor radio en un estado de oxidación más alto.

Cualquiera de estas formas de interpretarlo, llevan a esperar que los S_1 sean más pequeños, y por lo tanto las distancias de enlace S-S que los involucran sean las más cortas.

6 Puntos Parciales. 3 puntos la asignación correcta de distancias, y 3 puntos la argumentación.

(d) A continuación, se presentan dos (de las muchas) estructuras resonantes propuestas para el anión tiosulfato, $[S_2O_3]^{2-}$. ¿Esperas que ambas estructuras posean el mismo “peso relativo” en el híbrido de resonancia? Justifica claramente tu respuesta. Ayuda: analizar el valor de $d(S-S)$ para esta especie puede serte de utilidad.



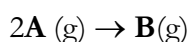
Mirando la distancia S-S experimental para el tiosulfato, se puede observar que la misma se parece más a la de los enlaces simples S-S que a la de los enlaces dobles S=S. De ese modo, no se espera

que ambas resonantes propuestas tengan el mismo peso, si no que la primera resonante (que coloca enlace simple S-S) contribuya en mayor medida a la descripción del enlace.

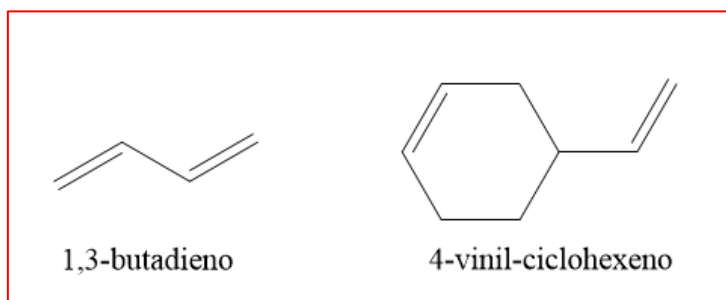
1 punto decidir que no tienen el mismo peso, 2 puntos definir que la que tiene enlaces simples tiene más peso, y 2 puntos la argumentación. 5 Puntos Parciales.

Ejercicio 2 (35 Puntos)

El 1,3-butadieno (**A**) dimeriza en fase gaseosa para dar 4-vinil-ciclohexeno (**B**):



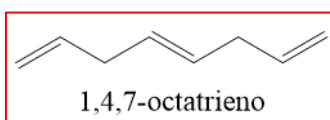
- (a) Dibuja la fórmula química del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno. Ten en cuenta que el grupo “vinil” corresponde a $\text{R} = -\text{CH}=\text{CH}_2$.



2.5 puntos cada estructura. 5 puntos totales.

- (b) Dibuja la fórmula química de algún isómero estructural del 4-vinil-ciclohexeno. Si no pudiste resolver el ítem anterior, dibuja algún isómero estructural del ciclopenteno.

Considerar cualquier isómero que cumpla como correcto. El compuesto que se presenta a continuación es sólo un ejemplo.



4 Puntos

- (c) Las entalpías estándar de combustión a 350°C del 1,3-butadieno y del 4-vinil-ciclohexeno valen -2540 y -4930 kJ/mol respectivamente. Calcula, para el proceso de dimerización, los valores de $\Delta H^\circ_{\text{rxn}}$ y $\Delta U^\circ_{\text{rxn}}$ a 350°C.

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{\text{A}} - \Delta H^\circ_{\text{B}} = (2 \times -2540 \text{ kJ/mol}) - (-4930 \text{ kJ/mol}) = -150 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n)RT$$

$$\Delta U = -150 \text{ kJ/mol} - (-1)(8.314 \text{ J/(K/mol)} \times (350 + 273,15) \text{ K}) / (1000 \text{ J/kJ}) = -144,8 \text{ kJ/mol}$$

3 puntos parciales por el cálculo de ΔH , 2 puntos parciales por describir correctamente el vínculo entre ΔH y ΔU empleando gases ideales, y 1 punto por el cálculo de ΔU . 6 puntos totales.

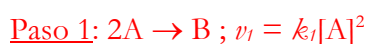
(d) ¿Cómo esperas que sea el signo de ΔS° a 350°C para este proceso?

La dimerización procede consumiendo 2 moles de sustancias gaseosas, y generando sólo un mol de gases, por lo que se espera que $\Delta S < 0$. **3 Puntos**

Para el proceso de dimerización, se propone un mecanismo de un único paso que involucra una colisión reactiva de dos moléculas de 1,3-butadieno para formar el producto.

(e) Determina la expresión de la Ley de Velocidad para la reacción de dimerización, siendo consistente con el mecanismo propuesto. Indica el orden de reacción en 1,3-butadieno y 4-vinil-ciclohexeno.

El mecanismo propuesto involucra una colisión reactiva que genera los productos (mecanismo concertado). De ese modo, el mecanismo sería de un único paso, y la velocidad de dicho paso es también la velocidad de la reacción:



Como el mecanismo es concertado y de un único paso, $v = v_t = k_t[A]^2$. La reacción es de orden 2 en A, y 0 en B.

3 puntos parciales por determinar que la velocidad del proceso es la velocidad del paso reactivo, y 3 puntos por describir correctamente el orden en A y B. 6 Puntos totales.

Se midió la constante de velocidad del proceso a diferentes temperaturas:

T / °C	k_t / $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
326	0,0150
388	0,6500

(f) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso de dimerización.

Utilizamos la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A partir de los valores de las constantes de velocidad a ambas temperaturas, puede despejarse la Energía de Activación:

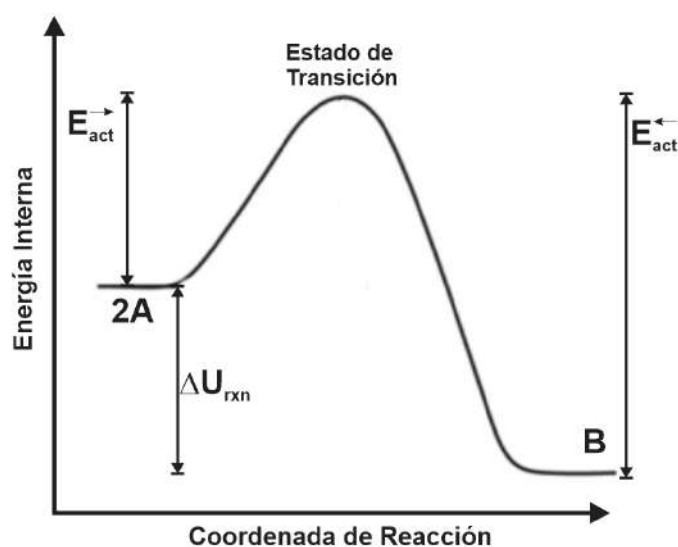
$$\frac{k(T_1)}{k(T_2)} = e^{-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

$$E_a = -R \frac{\ln\left(\frac{k(T_1)}{k(T_2)}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} = 200 \text{ kJ/mol}$$

5 Puntos parciales por usar correctamente la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas. 2 puntos parciales por hacer bien la cuenta. Si la energía de activación le da negativa (y no dicen nada), darle como máximo 1 punto al problema completo, ya que es un error conceptual grave. 5 Puntos totales.

- (g) Determina el valor de la Energía de Activación del proceso inverso, es decir, la descomposición del 4-vinil-ciclohexeno en 1,3-butadieno. Si no pudiste los ítems anteriores, asume los siguientes valores: $\Delta H_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 100 \text{ kJ/mol}$, $\Delta U_{\text{rxn}}^\circ(350^\circ\text{C}) = 105 \text{ kJ/mol}$, y $E^{\text{act}} = 150 \text{ kJ/mol}$.

Mediante un gráfico cualitativo de E vs coordenada de reacción, podemos determinar la Energía de Activación deseada:



Analizando el gráfico, se ve que $E^{\text{act}}(\text{directa}) + |\Delta U_{\text{rxn}}| = E^{\text{act}}(\text{inversa})$, por lo que $E^{\text{act}}(\text{inversa}) = 344,8 \text{ kJ/mol}$.

5 Puntos por encontrar el vínculo correcto entre $E^{\text{act}}(\text{directa})$, $E^{\text{act}}(\text{inversa})$ y ΔU . 1 Punto por el cálculo. 6 Puntos totales.

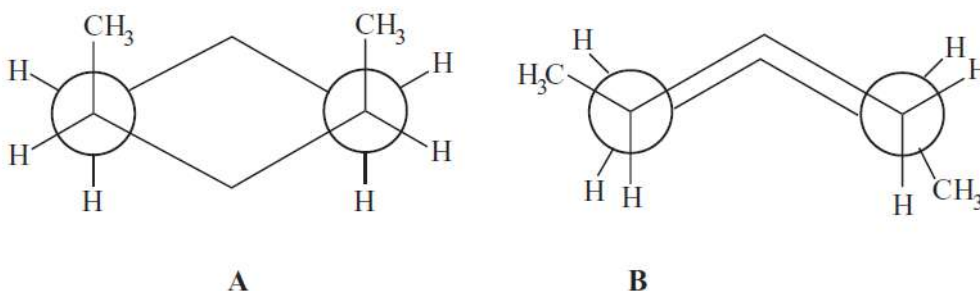
Algunos errores esperados:

- Si usa ΔH en vez de ΔU , restar 3 puntos.
- Si resta (en vez de sumar) el módulo de ΔU a la $E^{\text{act}}(\text{directa})$ para hallar la $E^{\text{act}}(\text{inversa})$, restar 3 puntos.
- En todos los casos, ver que resuelva esto siendo consistente con lo hallado en los ítems anteriores. Por ejemplo, si calcula mal alguna magnitud del ítem 2c, corregir el resto acorde a las mismas.

Ejercicio 3 (30 Puntos)

1- La mayoría de los compuestos con actividad farmacológica son moléculas flexibles con la capacidad de adoptar diferentes conformaciones mediante la rotación sobre enlaces simples. El análisis conformacional es un paso importante en el modelado molecular, ya que permite reducir el tiempo empleado en la selección de compuestos potencialmente activos. **Total: 10 pts**

Observa las siguientes estructuras y responde a las siguientes preguntas: **0.8 pts cada ítem (0.4 pts si ponen bote en lugar de bote torcido). Total: 4 pts**



(a) Indica en qué conformación se encuentran las moléculas **A** y **B** (silla, semisilla, etc.):

La molécula A se encuentra en la conformación

silla

La molécula B se encuentra en la conformación

Bote torcido

(b) Marca con una cruz la estructura que presenta importantes interacciones 1,3-diaxiales?

A ☒

B ☐

(c) ¿A cuál de las dos estructuras la denominarías cis?

A ☒

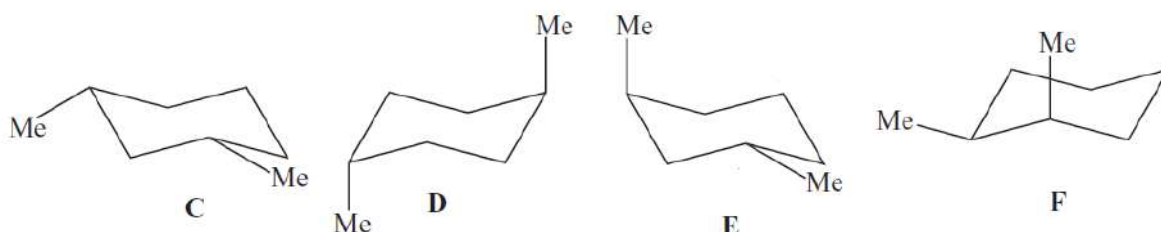
B ☐

(d) ¿Representan A y B distintas conformaciones de un mismo compuesto?

SI ☐

NO ☒

Observa las siguientes estructuras y responde: **Total: 3 pts.**



(e) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **A** de la pregunta (a)? **1.5 pts**

C ☒

D ☐

E ☐

F ☐

ninguna ☐

(f) ¿Cuál de ellas corresponde al compuesto **B** de la pregunta (a)? **1.5 pts**

C ☐

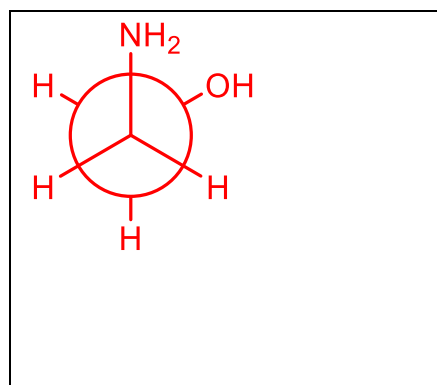
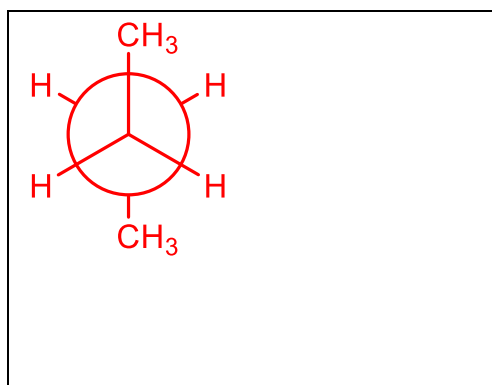
D ☒

E ☐

F ☐

ninguna ☐

(g) La conformación más estable del 2-aminoetanol es distinta de la del n-butano. Dibuje las proyecciones de Newman de las conformaciones más estables de ambas moléculas. **1.5 pts cada una. Total: 3 pts**

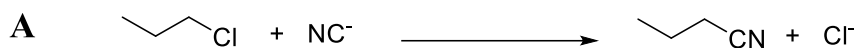


n-butano

2-aminoetanol

2- Los mecanismos de reacción describen los pasos sucesivos a nivel molecular que tienen lugar en una reacción química. Las reacciones químicas pueden ser complejas y la existencia de reacciones competitivas complica la obtención de resultados. Entender los mecanismos que tienen lugar en los pasos de reacción elementales permite empezar a comprender cómo influir en el resultado global.

Responde a las siguientes preguntas acerca de los mecanismos de las reacciones A y B. Total: **8 pts.**



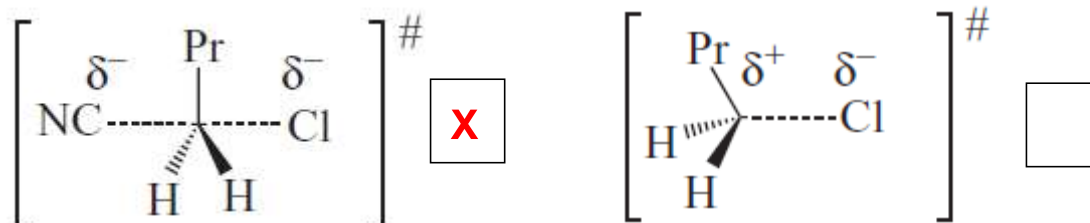
(a) Marca con una cruz el tipo de mecanismo por el que ocurre la reacción A: **1 pts.**



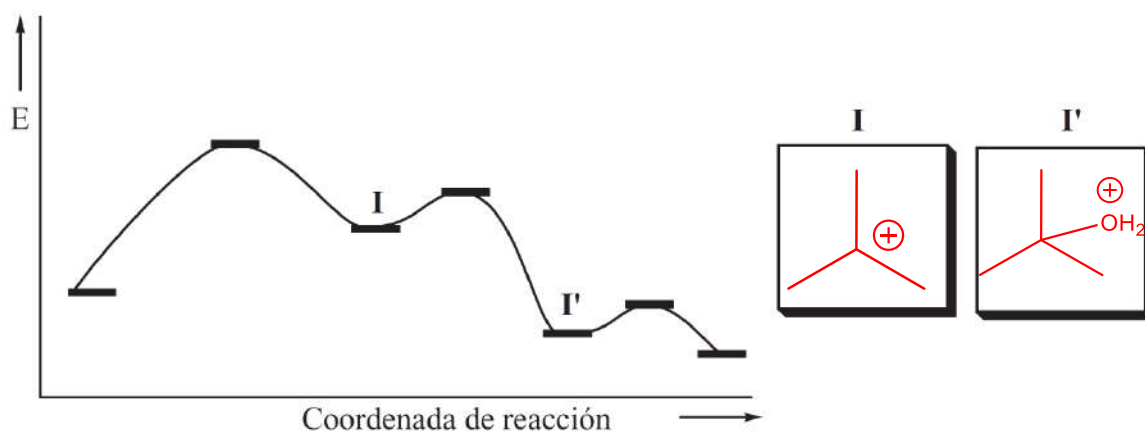
(b) Indica cuál es la ecuación de velocidad del proceso B: **1 pts.**



(c) ¿Señala cuál de los siguientes esquemas representan mejor al estado de transición de la etapa determinante de la velocidad del proceso A? **2 pts**



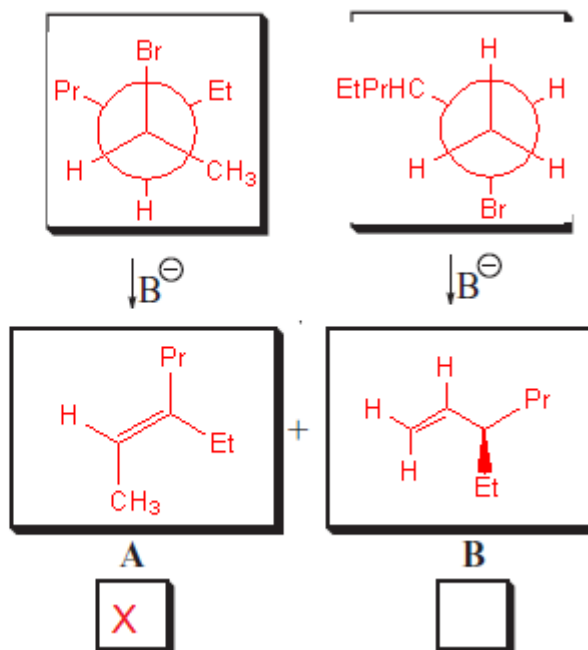
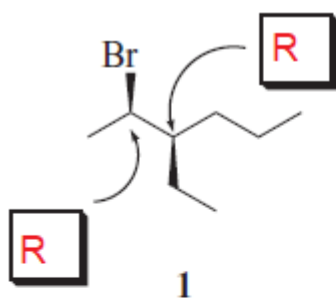
(d) Completa el diagrama energético de la reacción B indicando en los recuadros las estructuras de los intermediarios I y P. **2 pts. cada uno**



3- El compuesto **1** reacciona con EtONa/EtOH para dar una mezcla de alquenos **A** y **B**.

Total: 12 pts

- Asigna la configuración de los carbonos 2 y 3. **1.5 pts cada uno**
- Dibuja la proyección de Newman a lo largo del enlace C₂-C₃ en la conformación más favorable para la reacción. **2 pts cada uno**
- Dibuja las estructuras de los productos **A** y **B**. **2 pts cada uno (A, 1 pt si la estereoquímica es la incorrecta; B, 1 pt si no pone estereoquímica en el C₃)**
- Marca con una cruz cuál es el producto mayoritario de la reacción. **1 pt**



ALGUNAS ECUACIONES Y DATOS QUE PUEDEN RESULTAR ÚTILES

$1 \text{ atm} \equiv 1,01325 \text{ bar} \equiv 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} \equiv 760 \text{ Torr}$ $1 \text{ cal} \equiv 4,184 \text{ J}$		$0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$
$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$R = 0,082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$	$P_{\text{TOTAL}} = P_1 + P_2 + \dots + P_N$
$P_i = x_i P_T$	$pV = nRT$	$P_i = x_i P_i^*$
$G = H - TS$	$q = m \times C_p \Delta T$	$H = U + PV$
Para una reacción $aA \rightarrow bB$, $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^n$		$k = A \exp\left(\frac{-E_{\text{act}}}{RT}\right)$

Dependencia temporal de las concentraciones para diferentes órdenes de reacción:

orden cero

$$[A(t)] = [A]_0 - akt$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

orden uno

$$[A(t)] = [A]_0 e^{-akt}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{ak}$$

orden 2

$$\frac{1}{[A(t)]} = \frac{1}{[A]_0} + akt$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$$

Raíces de una ecuación polinómica de orden 2

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

Las soluciones de la ecuación cuadrática $ax^2 + bx + c = 0$ son