



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Nombre:

Código: ESP-

Instrucciones

- Escribe tu nombre y código en cada página.
- Este examen tiene **8** problemas y una Tabla periódica en 49 páginas.
- Tienes 5 horas para resolver los problemas del examen. **Empieza** solo cuando te den la orden de **START**.
- Usa solo el bolígrafo y la calculadora que te han dado.
- Escribe los resultados en los recuadros de las hojas de respuestas. Lo que escribas fuera de los recuadros no se tendrá en cuenta. Utiliza la parte de detrás de las hojas como papel de borrador.
- Escribe los cálculos relevantes en los recuadros cuando sea necesario. Recibirás la máxima calificación solo si se está escrito el procedimiento para obtener el resultado final.
- Cuando hayas terminado el examen, introduce todas las hojas del examen en el sobre. No selles el sobre.
- Debes **parar de trabajar** cuando te den la orden de **STOP**.
- No abandones tu sitio hasta que te autoricen los supervisores.
- Si tienes alguna duda del examen, puedes pedir la versión oficial en inglés.

Nombre:

Código: ESP-

Constantes Físicas, Formulas y Ecuaciones

Constante de Avogadro's, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Constante de Universal de los gases, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Velocidad de la luz, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Constante de Planck's, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masa del electrón, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Presión Standard, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Presión atmosférica, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Cero de la escala Celsius, 273.15 K

1 nanómetro (nm) = 10^{-9} m

1 picómetro (pm) = 10^{-12} m

Ecuación de una circunferencia, $x^2 + y^2 = r^2$

Área de un círculo, πr^2

Perímetro de un círculo, $2\pi r$

Volumen de una esfera, $4\pi r^3/3$

Área de una esfera, $4\pi r^2$

Ley de difracción de Bragg: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Nombre:

Código: ESP-

Tabla Periódica

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 1.00794 H 0.28 | 2 4 9.01218 Li Be | 3 6.941 Na Mg | 4 12 22.9898 K Ca | 5 40 87.62 Sc Y | 6 24 51.9961 Ti Zr | 7 48 91.224 V Nb | 8 56 137.327 Cr Mo | 9 92 180.948 Mn Tc | 10 104 200.59 Fe Ru | 11 180 354.5 Co Rh | 12 200 408.9 Ni Pd | 13 270 635.5 Cu Ag | 14 350 786.5 Zn Cd | 15 479 127.6 Ga In | 16 635 208.9 Ge Sn | 17 853 354.5 As Sb | 18 1276 208.9 Se Te | 19 208.9 208.9 Br I | 20 208.9 208.9 Kr Xe | 21 208.9 208.9 Rn Uuo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 39.0983 K | 20 40.078 Ca | 21 44.9559 Sc | 22 47.867 Ti | 23 50.9415 V | 24 51.9961 Cr | 25 54.9381 Mn | 26 55.845 Fe | 27 58.932 Co | 28 58.6934 Ni | 29 63.546 Cu | 30 65.39 Zn | 31 69.723 Ga | 32 72.61 Ge | 33 74.9216 As | 34 78.96 Se | 35 79.904 Br | 36 83.80 Kr | 37 85.4678 Rb | 38 87.62 Sr | 39 88.9059 Y | 40 91.224 Zr | 41 92.9064 Nb | 42 95.94 Mo | 43 97.905 Tc | 44 101.07 Ru | 45 102.906 Rh | 46 106.42 Pd | 47 107.868 Ag | 48 112.41 Cd | 49 114.818 In | 50 118.710 Sn | 51 121.760 Sb | 52 127.60 Te | 53 126.904 I | 54 131.29 Xe | 55 132.905 Cs | 56 137.327 Ba | 57-71 La-Lu | 72 178.49 Hf | 73 180.948 Ta | 74 183.84 W | 75 186.207 Re | 76 190.23 Os | 77 192.217 Ir | 78 195.08 Pt | 79 196.967 Au | 80 200.59 Hg | 81 204.383 Tl | 82 207.2 Pb | 83 208.980 Bi | 84 208.980 Po | 85 209.99 At | 86 222.02 Rn | 87 223.02 Fr | 88 226.03 Ra | 89-103 Ac-Lr | 104 261.11 Rf | 105 262.11 Db | 106 263.12 Sg | 107 262.12 Bh | 108 266 Mt | 109 266 Hs | 110 271 Ds | 111 272 Rg | 112 285 Cn | 113 284 Uut | 114 289 Fl | 115 288 Uup | 116 292 Lv | 117 294 Uus | 118 294 Uuo | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 89 (227.03) Ac | 90 232.038 Th | 91 231.036 Pa | 92 238.029 U | 93 237.05 Np | 94 244.06 Pu | 95 (243.06) Am | 96 (247.07) Cm | 97 (247.07) Cm | 98 (251.08) Cf | 99 (252.08) Es | 100 (257.10) Fm | 101 (258.10) Md | 102 (259.1) No | 103 (260.1) Lr | 104 261.11 Rf | 105 262.11 Db | 106 263.12 Sg | 107 262.12 Bh | 108 266 Mt | 109 266 Hs | 110 271 Ds | 111 272 Rg | 112 285 Cn | 113 284 Uut | 114 289 Fl | 115 288 Uup | 116 292 Lv | 117 294 Uus | 118 294 Uuo | 119 294 Uuo | 120 294 Uuo | 121 294 Uuo | 122 294 Uuo | 123 294 Uuo | 124 294 Uuo | 125 294 Uuo | 126 294 Uuo | 127 294 Uuo | 128 294 Uuo | 129 294 Uuo | 130 294 Uuo | 131 294 Uuo | 132 294 Uuo | 133 294 Uuo | 134 294 Uuo | 135 294 Uuo | 136 294 Uuo | 137 294 Uuo | 138 294 Uuo | 139 294 Uuo | 140 294 Uuo | 141 294 Uuo | 142 294 Uuo | 143 294 Uuo | 144 294 Uuo | 145 294 Uuo | 146 294 Uuo | 147 294 Uuo | 148 294 Uuo | 149 294 Uuo | 150 294 Uuo | 151 294 Uuo | 152 294 Uuo | 153 294 Uuo | 154 294 Uuo | 155 294 Uuo | 156 294 Uuo | 157 294 Uuo | 158 294 Uuo | 159 294 Uuo | 160 294 Uuo | 161 294 Uuo | 162 294 Uuo | 163 294 Uuo | 164 294 Uuo | 165 294 Uuo | 166 294 Uuo | 167 294 Uuo | 168 294 Uuo | 169 294 Uuo | 170 294 Uuo | 171 294 Uuo | 172 294 Uuo | 173 294 Uuo | 174 294 Uuo | 175 294 Uuo | 176 294 Uuo | 177 294 Uuo | 178 294 Uuo | 179 294 Uuo | 180 294 Uuo | 181 294 Uuo | 182 294 Uuo | 183 294 Uuo | 184 294 Uuo | 185 294 Uuo | 186 294 Uuo | 187 294 Uuo | 188 294 Uuo | 189 294 Uuo | 190 294 Uuo | 191 294 Uuo | 192 294 Uuo | 193 294 Uuo | 194 294 Uuo | 195 294 Uuo | 196 294 Uuo | 197 294 Uuo | 198 294 Uuo | 199 294 Uuo | 200 294 Uuo | 201 294 Uuo | 202 294 Uuo | 203 294 Uuo | 204 294 Uuo | 205 294 Uuo | 206 294 Uuo | 207 294 Uuo | 208 294 Uuo | 209 294 Uuo | 210 294 Uuo | 211 294 Uuo | 212 294 Uuo | 213 294 Uuo | 214 294 Uuo | 215 294 Uuo | 216 294 Uuo | 217 294 Uuo | 218 294 Uuo | 219 294 Uuo | 220 294 Uuo | 221 294 Uuo | 222 294 Uuo | 223 294 Uuo | 224 294 Uuo | 225 294 Uuo | 226 294 Uuo | 227 294 Uuo | 228 294 Uuo | 229 294 Uuo | 230 294 Uuo | 231 294 Uuo | 232 294 Uuo | 233 294 Uuo | 234 294 Uuo | 235 294 Uuo | 236 294 Uuo | 237 294 Uuo | 238 294 Uuo | 239 294 Uuo | 240 294 Uuo | 241 294 Uuo | 242 294 Uuo | 243 294 Uuo | 244 294 Uuo | 245 294 Uuo | 246 294 Uuo | 247 294 Uuo | 248 294 Uuo | 249 294 Uuo | 250 294 Uuo | 251 294 Uuo | 252 294 Uuo | 253 294 Uuo | 254 294 Uuo | 255 294 Uuo | 256 294 Uuo | 257 294 Uuo | 258 294 Uuo | 259 294 Uuo | 260 294 Uuo | 261 294 Uuo | 262 294 Uuo | 263 294 Uuo | 264 294 Uuo | 265 294 Uuo | 266 294 Uuo | 267 294 Uuo | 268 294 Uuo | 269 294 Uuo | 270 294 Uuo | 271 294 Uuo | 272 294 Uuo | 273 294 Uuo | 274 294 Uuo | 275 294 Uuo | 276 294 Uuo | 277 294 Uuo | 278 294 Uuo | 279 294 Uuo | 280 294 Uuo | 281 294 Uuo | 282 294 Uuo | 283 294 Uuo | 284 294 Uuo | 285 294 Uuo | 286 294 Uuo | 287 294 Uuo | 288 294 Uuo | 289 294 Uuo | 290 294 Uuo | 291 294 Uuo | 292 294 Uuo | 293 294 Uuo | 294 294 Uuo | 295 294 Uuo | 296 294 Uuo | 297 294 Uuo | 298 294 Uuo | 299 294 Uuo | 300 294 Uuo | 301 294 Uuo | 302 294 Uuo | 303 294 Uuo | 304 294 Uuo | 305 294 Uuo | 306 294 Uuo | 307 294 Uuo | 308 294 Uuo | 309 294 Uuo | 310 294 Uuo | 311 294 Uuo | 312 294 Uuo | 313 294 Uuo | 314 294 Uuo | 315 294 Uuo | 316 294 Uuo | 317 294 Uuo | 318 294 Uuo | 319 294 Uuo | 320 294 Uuo | 321 294 Uuo | 322 294 Uuo | 323 294 Uuo | 324 294 Uuo | 325 294 Uuo | 326 294 Uuo | 327 294 Uuo | 328 294 Uuo | 329 294 Uuo | 330 294 Uuo | 331 294 Uuo | 332 294 Uuo | 333 294 Uuo | 334 294 Uuo | 335 294 Uuo | 336 294 Uuo | 337 294 Uuo | 338 294 Uuo | 339 294 Uuo | 340 294 Uuo | 341 294 Uuo | 342 294 Uuo | 343 294 Uuo | 344 294 Uuo | 345 294 Uuo | 346 294 Uuo | 347 294 Uuo | 348 294 Uuo | 349 294 Uuo | 350 294 Uuo | 351 294 Uuo | 352 294 Uuo | 353 294 Uuo | 354 294 Uuo | 355 294 Uuo | 356 294 Uuo | 357 294 Uuo | 358 294 Uuo | 359 294 Uuo | 360 294 Uuo | 361 294 Uuo | 362 294 Uuo | 363 294 Uuo | 364 294 Uuo | 365 294 Uuo | 366 294 Uuo | 367 294 Uuo | 368 294 Uuo | 369 294 Uuo | 370 294 Uuo | 371 294 Uuo | 372 294 Uuo | 373 294 Uuo | 374 294 Uuo | 375 294 Uuo | 376 294 Uuo | 377 294 Uuo | 378 294 Uuo | 379 294 Uuo | 380 294 Uuo | 381 294 Uuo | 382 294 Uuo | 383 294 Uuo | 384 294 Uuo | 385 294 Uuo | 386 294 Uuo | 387 294 Uuo | 388 294 Uuo | 389 294 Uuo | 390 294 Uuo | 391 294 Uuo | 392 294 Uuo | 393 294 Uuo | 394 294 Uuo | 395 294 Uuo | 396 294 Uuo | 397 294 Uuo | 398 294 Uuo | 399 294 Uuo | 400 294 Uuo | 401 294 Uuo | 402 294 Uuo | 403 294 Uuo | 404 294 Uuo | 405 294 Uuo | 406 294 Uuo | 407 294 Uuo | 408 294 Uuo | 409 294 Uuo | 410 294 Uuo | 411 294 Uuo | 412 294 Uuo | 413 294 Uuo | 414 294 Uuo | 415 294 Uuo | 416 294 Uuo | 417 294 Uuo | 418 294 Uuo | 419 294 Uuo | 420 294 Uuo | 421 294 Uuo | 422 294 Uuo | 423 294 Uuo | 424 294 Uuo | 425 294 Uuo | 426 294 Uuo | 427 294 Uuo | 428 294 Uuo | 429 294 Uuo | 430 294 Uuo | 431 294 Uuo | 432 294 Uuo | 433 294 Uuo | 434 294 Uuo | 435 294 Uuo | 436 294 Uuo | 437 294 Uuo | 438 294 Uuo | 439 294 Uuo | 440 294 Uuo | 441 294 Uuo | 442 294 Uuo | 443 294 Uuo | 444 294 Uuo | 445 294 Uuo | 446 294 Uuo | 447 294 Uuo | 448 294 Uuo | 449 294 Uuo | 450 294 Uuo | 451 294 Uuo | 452 294 Uuo | 453 294 Uuo | 454 294 Uuo | 455 294 Uuo | 456 294 Uuo | 457 294 Uuo | 458 294 Uuo | 459 294 Uuo | 460 294 Uuo | 461 294 Uuo | 462 294 Uuo | 463 294 Uuo | 464 294 Uuo | 465 294 Uuo | 466 294 Uuo | 467 294 Uuo | 468 294 Uuo | 469 294 Uuo | 470 294 Uuo | 471 294 Uuo | 472 294 Uuo | 473 294 Uuo | 474 294 Uuo | 475 294 Uuo | 476 294 Uuo | 477 294 Uuo | 478 294 Uuo | 479 294 Uuo | 480 294 Uuo | 481 294 Uuo | 482 294 Uuo | 483 294 Uuo | 484 294 Uuo | 485 294 Uuo | 486 294 Uuo | 487 294 Uuo | 488 294 Uuo | 489 294 Uuo | 490 294 Uuo | 491 294 Uuo | 492 294 Uuo | 493 294 Uuo | 494 294 Uuo | 495 294 Uuo | 496 294 Uuo | 497 294 Uuo | 498 294 Uuo | 499 294 Uuo | 500 294 Uuo |

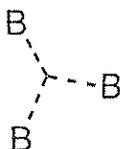
Nombre:

Código: ESP-

ii. William Lipscomb recibió el Premio Nobel de Química en 1976 por sus estudios sobre las estructuras de hidruros de boro elucidando los problemas del enlace químico. Lipscomb descubrió que *en todos los hidruros de boro, cada átomo de B tiene un enlace normal de 2 electrones con al menos un átomo de hidrógeno (B-H)*. Sin embargo, se pueden formar enlaces de diferentes tipos, y él desarrolló un esquema para describir la estructura de un borano dando un número *styx* donde:

s = número de puentes B-H-B en la molécula

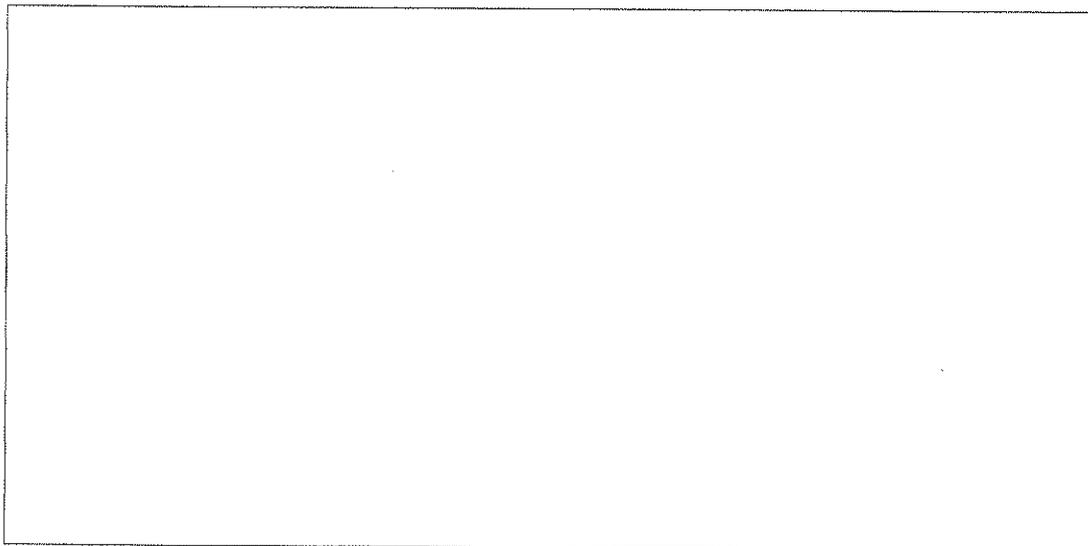
t = número de enlaces BBB de tres centros en la molécula



y = número de enlaces B-B de dos centros en la molécula

x = número de grupos BH₂ en la molécula

El número *styx* en el B₂H₆ es 2002. Propón una estructura para el tetraborano, B₄H₁₀, con un número *styx* de 4012.

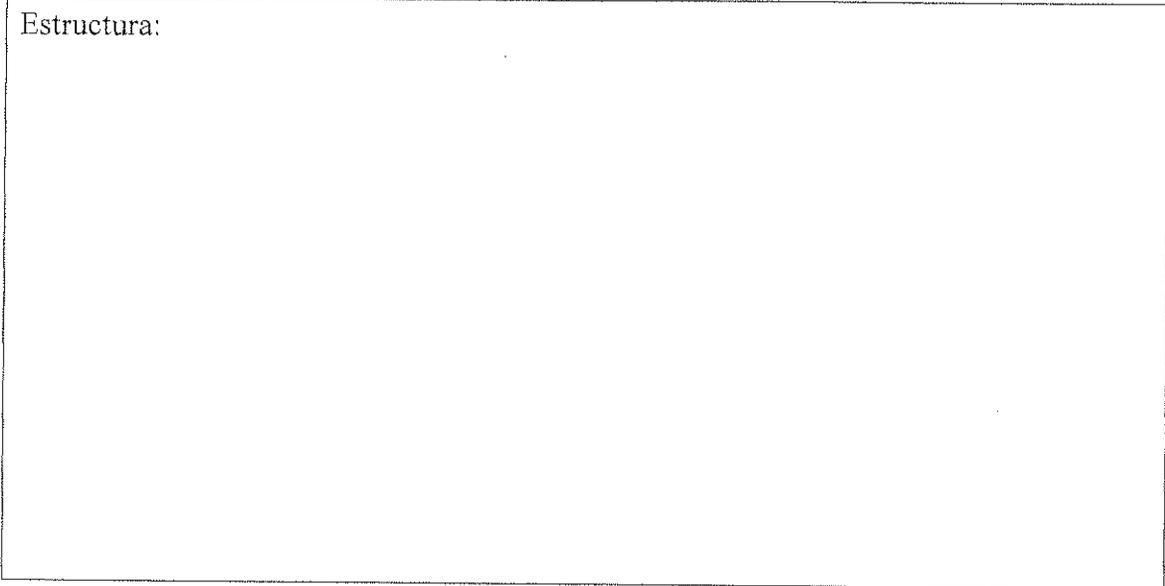


Nombre:

Código: ESP-

iii. Un compuesto de boro está formado por boro, carbono, cloro y oxígeno (B_4CCl_6O). Medidas espectrales indican que la molécula tiene dos tipos de átomos de B, con geometrías tetraédrica y trigonal plana, en una relación 1:3 respectivamente. Estos espectros son también consistentes con un triple enlace CO. Dado que la fórmula molecular del compuesto es B_4CCl_6O , sugiere una estructura para dicha molécula.

Estructura:



Nombre:

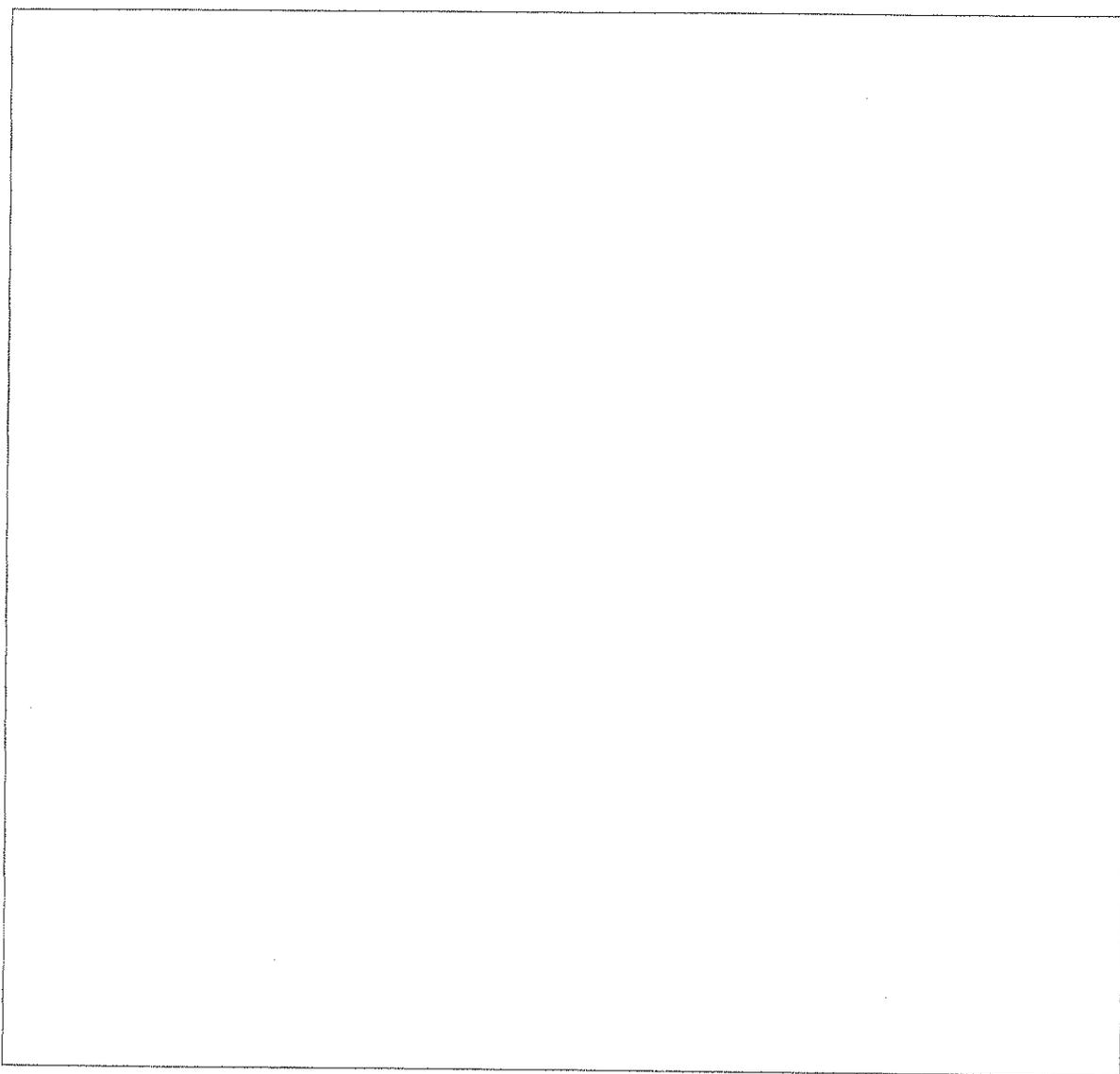
Código: ESP.

b. Termoquímica de los Compuestos de Boro

Estima la entalpía de disociación del enlace simple B–B en el $B_2Cl_4(g)$ usando la siguiente información:

| Enlace | Entalpía de Disociación del Enlace (kJ/mol) |
|--------|---|
| B–Cl | 443 |
| Cl–Cl | 242 |

| Compuesto | $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) |
|--------------|-----------------------------|
| $BCl_3(g)$ | –403 |
| $B_2Cl_4(g)$ | –489 |

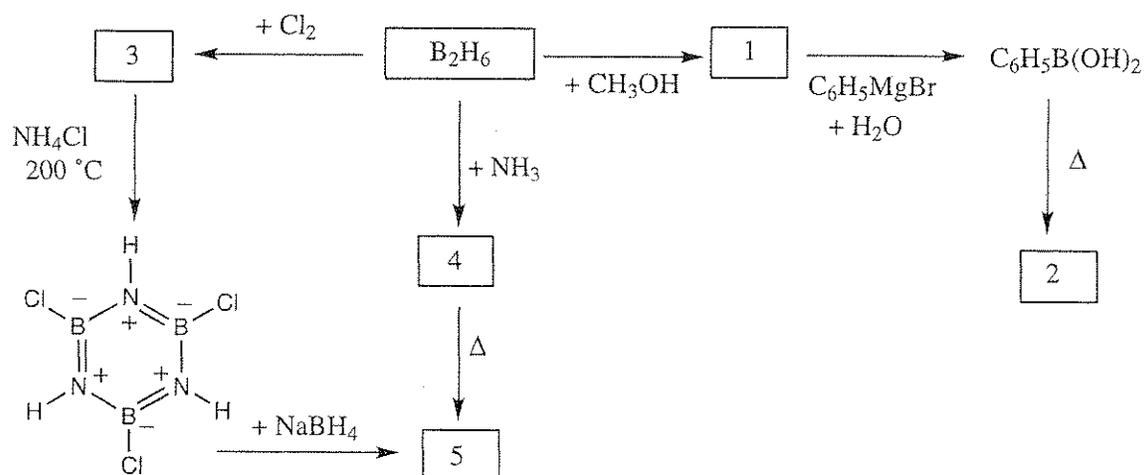


Nombre:

Código: ESP-

c. Química del Diborano

Da una estructura para cada compuesto numerado en el esquema de abajo. Cada compuesto numerado es un compuesto que contiene boro.



NOTAS:

- El punto de ebullición del compuesto **5** es $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- En todas las reacciones se usa un exceso de reactivos.
- La disminución del punto de congelación de 0.312 g del compuesto **2** en 25.0 g de benceno es $0.205\text{ }^\circ\text{C}$. La constante de disminución del punto de congelación del benceno (constante crioscópica) es $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$.

Nombre:

Código: ESP-

| Número | Estructura Molecular del Compuesto |
|--------|------------------------------------|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |

Nombre:

Código: ESP-

PROBLEMA 2

7.8% del Total

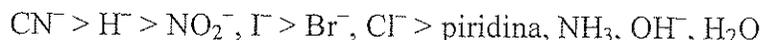
| a-i | a-ii | b-i | b-ii | c | Problema 2 | 7.8% |
|-----|------|-----|------|---|------------|------|
| 4 | 4 | 6 | 1 | 5 | 20 | |
| | | | | | | |

Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans*

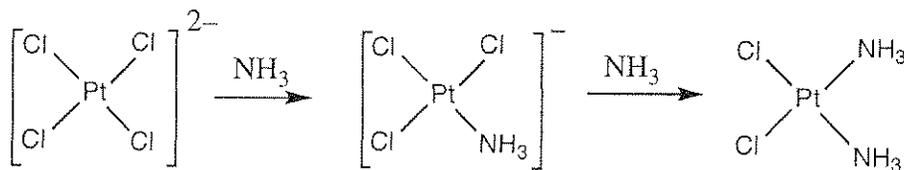
El Platino y otros metales del Grupo 10 forman complejos plano cuadrados cuyos mecanismos de reacción han sido muy estudiados. Por ejemplo, se conoce que en las reacciones de sustitución de estos complejos se mantiene la estereoquímica.



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



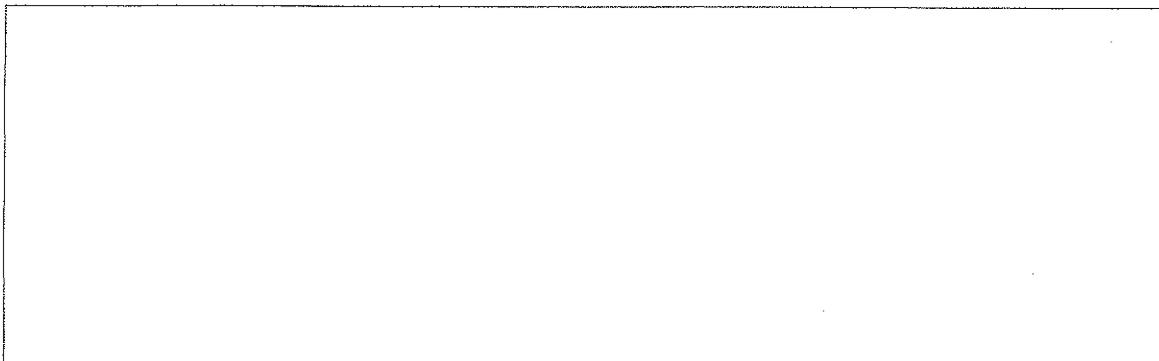
Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ depende del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, implica la reacción de K₂PtCl₄ con amoníaco.



Nombre:

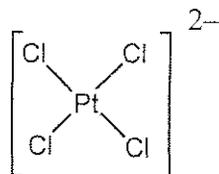
Código: ESP.

i. Dibuja todos los estereoisómeros posibles de los compuestos plano cuadrado de platino (II) con fórmula $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (donde py = piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

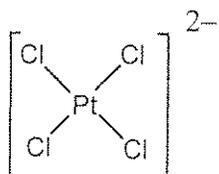


ii. Escribe las reacciones incluyendo el(los) intermedio(s) de reacción, si los hay, para preparar en disolución acuosa cada uno de los estereoisómeros del $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ usando como reactivos PtCl_4^{2-} , NH_3 , y NO_2^- . Las reacciones están controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

cis-isomer:



trans-isomer:



Nombre:

Código: ESP-

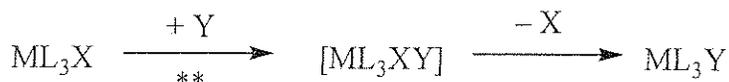
b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución de los Complejos Plano Cuadrados.

La sustitución del ligando X por Y en complejos plano cuadrados



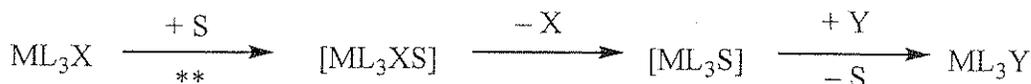
se puede producir mediante una o ambas de estas formas:

- *Sustitución Directa:* El ligando entrante Y se une al metal central, formando un complejo de número de coordinación cinco, que rápidamente elimina al ligando, X, para dar el producto, ML_3Y .



** = etapa determinante de la velocidad, constante de velocidad = k_Y

- *Sustitución asistida por el disolvente:* Una molécula de disolvente S se une al metal central para dar ML_3XS , que elimina X para dar ML_3S , y rápidamente Y desplaza a S para dar ML_3Y .



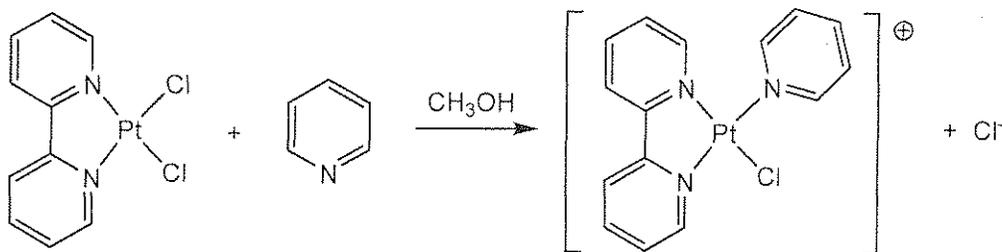
** = etapa determinante de la velocidad, constante de velocidad = k_S

La ley de velocidad total para estas sustituciones es

$$\text{Velocidad} = k_S [ML_3X] + k_Y [Y][ML_3X]$$

Cuando $[Y] \gg [ML_3X]$, entonces Velocidad = $k_{obs} [ML_3X]$.

Los valores de k_S y k_Y dependen de los reactivos y del disolvente usado. Un ejemplo es el desplazamiento del ligando Cl^- , por piridina (C_5H_5N), en un complejo plano cuadrado de platino (II), ML_2X_2 , (El esquema mostrado anteriormente para ML_3X también sirve para ML_2X_2)



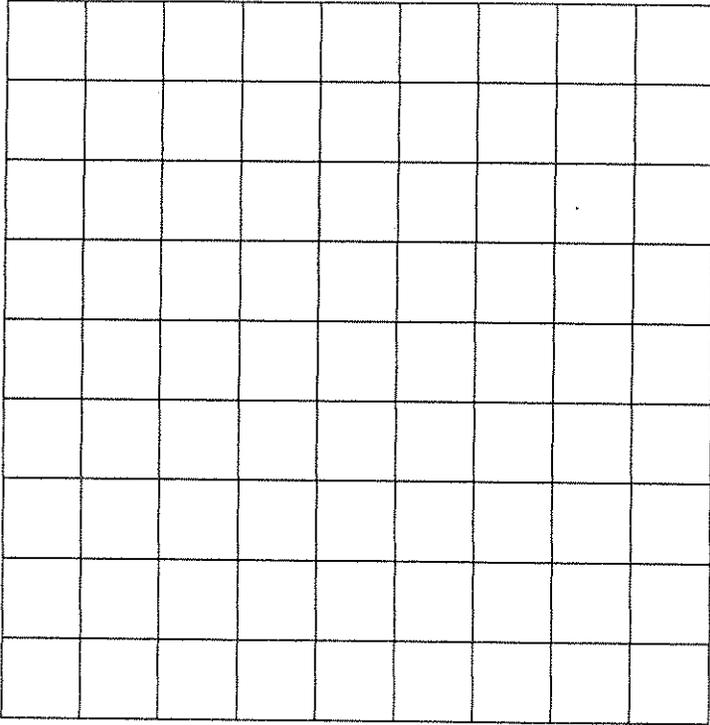
Los datos para la reacción a 25 °C en metanol cuando $[piridina] \gg$ a la concentración del complejo de platino se muestran en la tabla siguiente:

Nombre:

Código: ESP.

| Concentración de piridina (mol/L) | k_{obs} (s^{-1}) |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 0.122 | 7.20×10^{-4} |
| 0.061 | 3.45×10^{-4} |
| 0.030 | 1.75×10^{-4} |

i. Calcula los valores de k_S y k_Y . Escribe las unidades apropiadas para cada constante. Puedes usar esta cuadrícula si quieres.



Nombre:

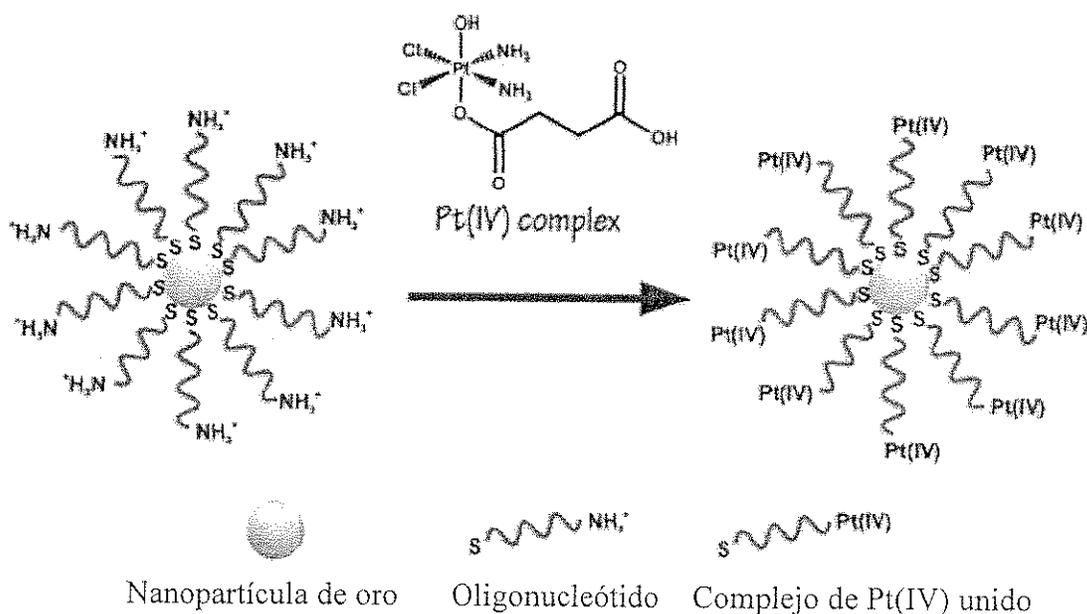
Código: ESP.

ii. Cuando [piridina] = 0.10 mol/L, cuál de estas frases es verdadera? (Márcala con una X en el cuadro correspondiente:)

| | |
|--------------------------|--|
| <input type="checkbox"/> | La mayor parte del producto que contiene piridina se forma por el camino de sustitución asistida por el disolvente (k_S) |
| <input type="checkbox"/> | La mayor parte del producto que contiene piridina se forma por el camino de sustitución directa (k_Y) |
| <input type="checkbox"/> | Las cantidades de producto obtenido son similares por ambos caminos. |
| <input type="checkbox"/> | No se pueden obtener conclusiones en relación a las cantidades relativas de producto obtenido por ambos caminos. |

c. Un agente de quimioterapia

Para mejorar el efecto del cisplatino en células cancerígenas, el grupo del profesor Lippard en el MIT unió un complejo de platino (IV) a oligonucleótidos unidos a nanopartículas de oro.



Las nanopartículas de oro tienen un diámetro de 13 nm. A cada nanopartícula están unidos 90 grupos oligonucleótidos, de los que un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Considera 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 disolución es 1.0×10^{-6} M en Pt. **Calcula la masa de oro y de platino usados en este experimento.** (Densidad del oro = 19.3 g/cm^3)

Nombre:

Código: ESP-

Masa de platino

Masa de oro

Nombre:

Código: ESP-

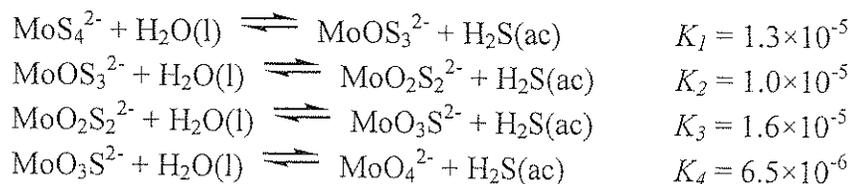
PROBLEMA 3

7.5 % del Total

| a | b | c-i | c-ii | Problema 3 | |
|---|----|-----|------|------------|------|
| 4 | 12 | 6 | 12 | 34 | 7.5% |
| | | | | | |

Los iones de tiomolibdato derivan de los iones molibdato, MoO_4^{2-} , por sustitución de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en aguas profundas como el Mar Negro, donde la reducción biológica del sulfato produce H_2S . La transformación de molibdato a tiomolibdato produce una rápida pérdida de Mo disuelto en el agua de mar que va a los sedimentos, agotando de Mo los océanos, un elemento traza esencial para la vida.

Los siguientes equilibrios controlan las concentraciones relativas de iones molibdato y tiomolibdato en disoluciones acuosas diluidas.



a. Si en el equilibrio, una disolución contiene MoO_4^{2-} 1×10^{-7} M y $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$ 1×10^{-6} M, cuál sería la concentración de MoS_4^{2-} ?

Nombre:

Código: ESP-

Las disoluciones que contienen $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-} presentan máximos de absorción en el intervalo de longitud de onda del espectro visible entre 395 y 468 nm. Los otros iones, así como el H_2S , absorben de forma despreciable en ese rango de longitudes de onda. Las absorptividades molares (ϵ) a estas dos longitudes de onda se dan en la siguiente tabla:

| | ϵ a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ | ϵ a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------|---|---|
| MoS_4^{2-} | 11870 | 120 |
| MoOS_3^{2-} | 0 | 9030 |
| $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | 0 | 3230 |

b. Una disolución que no está en equilibrio, contiene una mezcla de MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} y $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ y otras especies que no contienen Mo. La concentración total de todas las especies que contienen Mo es $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. En una celda de absorción de 10.0 cm, la absorbancia de una disolución a 468 nm es 0.365 y a 395 nm es 0.213. Calcula las concentraciones de los tres aniones que contienen Mo en esta mezcla.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

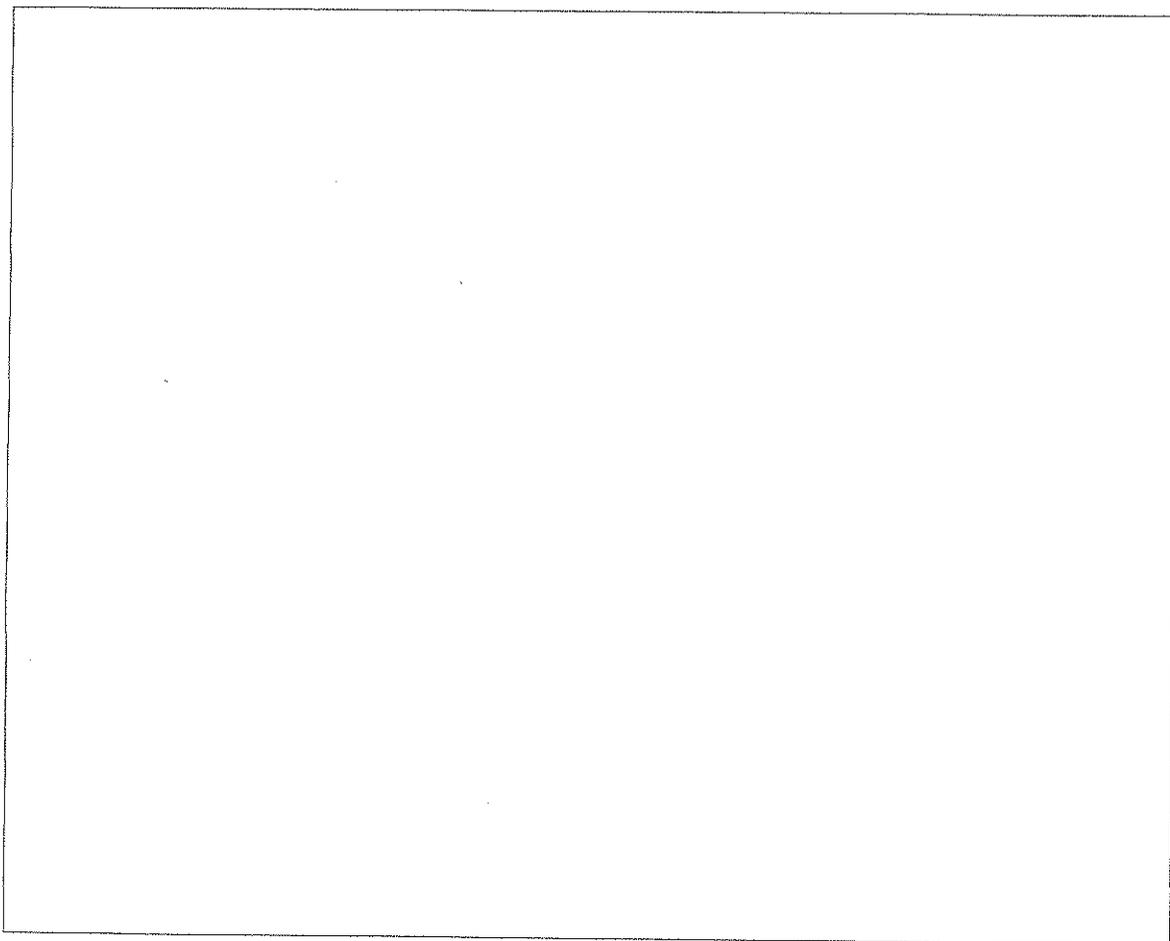
MoS_4^{2-} : _____

Nombre:

Código: ESP-

c. Una disolución que contiene inicialmente 2.0×10^{-7} M de MoS_4^{2-} se hidroliza en un sistema cerrado. El H_2S producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcula las concentraciones finales en el equilibrio de $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$, y de los cinco aniones que contienen Mo (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} y MoS_4^{2-}). Ignora la posibilidad de que el H_2S se pueda ionizar a HS^- bajo ciertas condiciones de pH. *(Un tercio de la puntuación se dará por escribir las 6 ecuaciones independientes que resuelven el problema y dos tercios se darán por el cálculo de las concentraciones correctas.)*

i. Escribe las seis ecuaciones independientes que determinan el sistema.



Nombre:

Código: ESP-

ii. Calcula las seis concentraciones de los iones realizando aproximaciones razonables, escribe las respuestas con dos cifras significativas.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

Nombre:

Código: ESP-

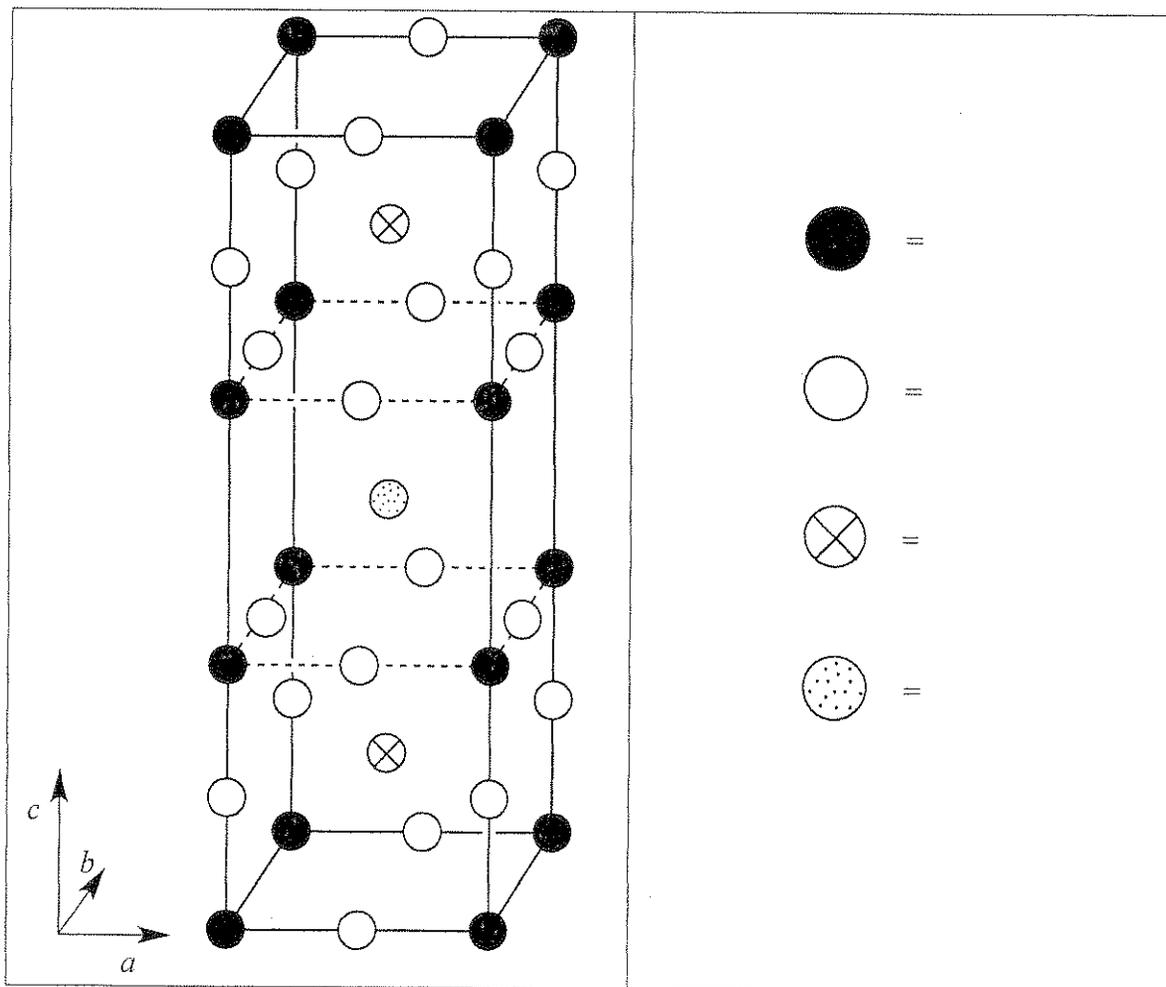
PROBLEMA 4

7.8% del Total

| a | b | c | d-i | d-ii | d-iii | d-iv | e-i | e-ii | Problema 4 | |
|----|----|----|-----|------|-------|------|-----|------|------------|------|
| 12 | 14 | 10 | 4 | 2 | 2 | 4 | 4 | 8 | 60 | 7.8% |
| | | | | | | | | | | |

En los años 1980 fue descubierta una clase de materiales cerámicos que son superconductores a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Este material contiene itrio, bario, cobre y oxígeno, y es conocido como "YBCO". Dicho material tiene una composición nominal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, pero su composición real es variable de acuerdo con la siguiente fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

a. Una celda unidad de la estructura cristalina ideal del YBCO se muestra abajo. Identifica que círculos corresponden a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: ESP.

La verdadera estructura es ortorrómbica ($a \neq b \neq c$), pero es aproximadamente tetragonal, con $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Una muestra de YBCO con $\delta = 0.25$ se sometió a difracción de rayos X usando radiación Cu K α ($\lambda = 154.2$ pm). El pico de difracción de menor ángulo se observó a $2\theta = 7.450^\circ$. Asumiendo que $a = b = (c/3)$, calcula los valores de a y c .

$a =$

$c =$

c. Estima la densidad de esta muestra de YBCO (con $\delta = 0.25$) en g cm^{-3} . Si no has podido calcular el valor de a y c del apartado (b), usa $a = 500$. pm, $c = 1500$. pm.

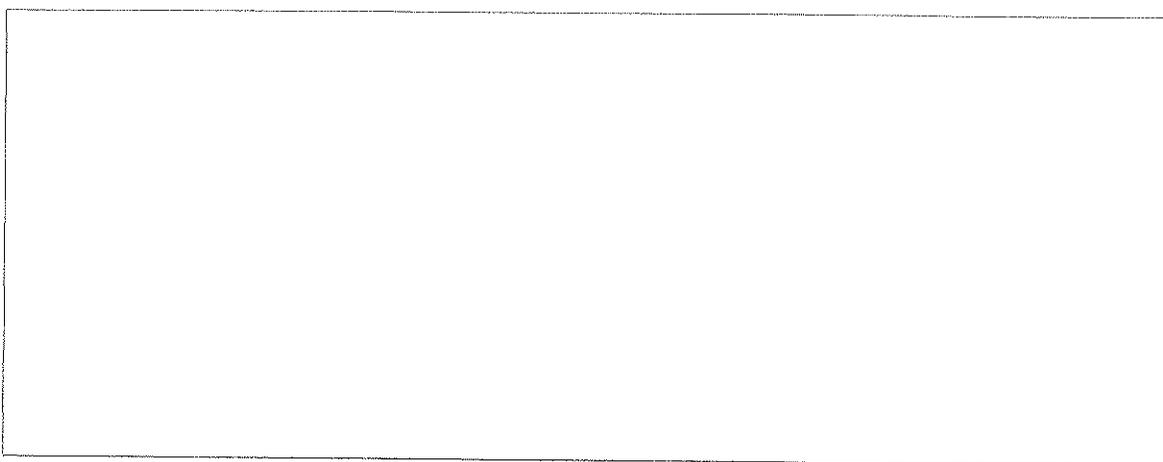
Densidad =

Nombre:

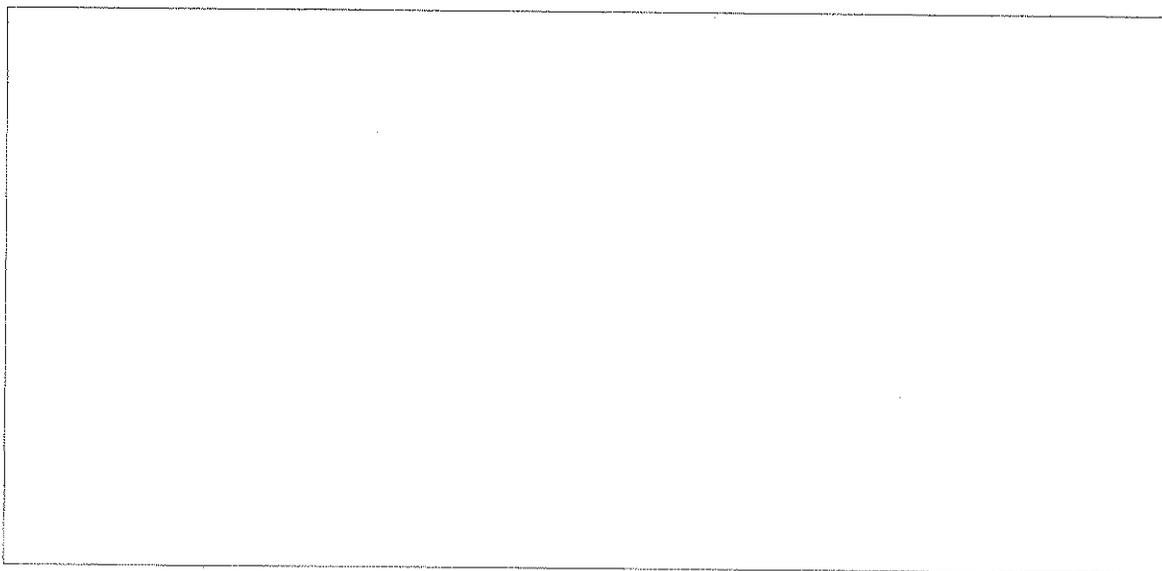
Código: ESP-

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1.0 M, se observa la formación de burbujas de gas (identificadas como O_2 por cromatografía de gases). Después de hervir durante 10 min para expulsar los gases disueltos, la disolución se hace reaccionar con un exceso de una disolución de KI, volviéndose amarilla-marrón. Esta disolución se puede valorar con una disolución de tiosulfato con almidón para determinar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una disolución que es 1.0 M en KI y 1.0 M en HCl en atmósfera de Ar, la disolución se vuelve amarilla-marrón pero no se observa desprendimiento de gases.

i. Escribe la ecuación iónica ajustada para la reacción cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se disuelve en HCl acuoso con desprendimiento de O_2 .



ii. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción cuando la disolución del apartado (i) reacciona con un exceso de KI en disolución ácida sin oxígeno disuelto.



Nombre:

Código: ESP.

iii. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando la disolución del apartado (ii) se valora con tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Escribe la ecuación iónica neta ajustada para la reacción que tiene lugar cuando el sólido $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ se disuelve en HCl acuoso y en un exceso de KI en atmósfera de Ar.

Nombre:

Código: ESP-

e. Se prepararon dos muestras idénticas de YBCO con un valor desconocido de δ . La primera muestra se disolvió en 5 mL de HCl acuoso 1.0 M, produciéndose desprendimiento de O_2 . Después de hervir la muestra para expulsar los gases, se enfrió y se adicionó 10 mL de la disolución de KI 0.7 M en atmósfera de Ar, la valoración con tiosulfato utilizando almidón como indicador requiere 1.542×10^{-4} moles de tiosulfato. A la segunda muestra de YBCO se le añadió directamente 7 mL de una disolución que era 1.0 M en KI y 0.7 M en HCl en atmósfera de Ar; la valoración de esta disolución requiere 1.696×10^{-4} moles de tiosulfato para alcanzar el punto final.

i. Calcula el número de moles de Cu en cada una de las muestras de YBCO.

ii. Calcula el valor de δ para estas muestras de YBCO.

$\delta =$

Nombre:

Código: ESP-

PROBLEMA 5

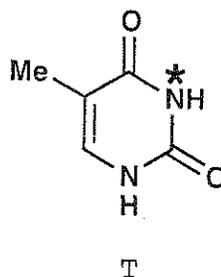
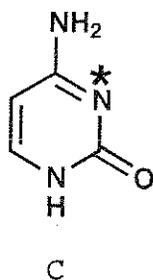
7.0 % del Total

| | | | | | | | | |
|-----|------|---|---|----|---|---|------------|------|
| a-i | a-ii | b | c | d | e | f | Problema 5 | |
| 2 | 4 | 4 | 2 | 12 | 6 | 4 | 34 | 7.0% |

El ácido desoxirribonucleico (ADN) es una de las moléculas fundamentales para la vida. Este problema está centrado en las diferentes maneras en las que se puede modificar la estructura molecular del ADN, tanto de forma natural como a través de métodos diseñados por el hombre.

a. Considera las bases pirimidínicas, citosina (C) y timina (T). El átomo N-3 (indicado con un asterisco, *) de una de estas bases es un sitio nucleofílico común en la alquilación de ADN de una sola hebra, mientras que el de la otra base no lo es.

i. **Selecciona** (marca con un círculo) la base, C o T, que tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



(i)

| | |
|---|---|
| C | Ⓣ |
|---|---|

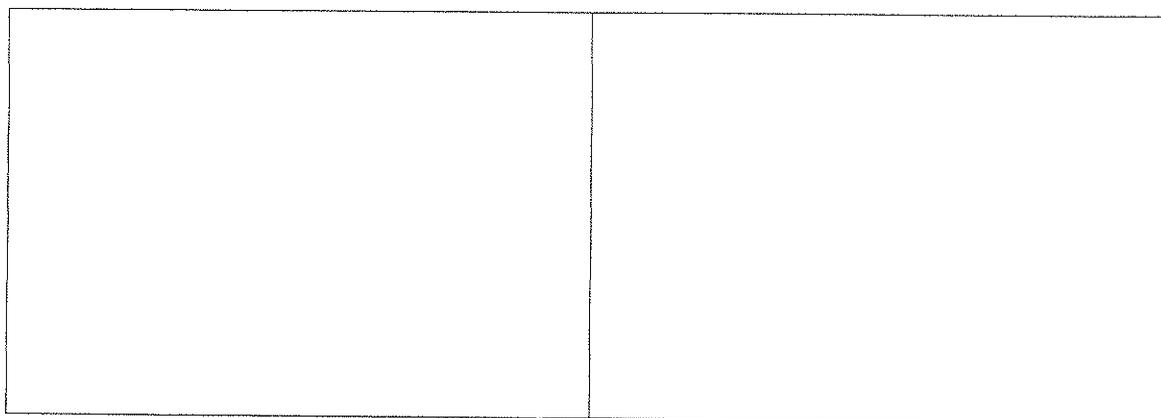
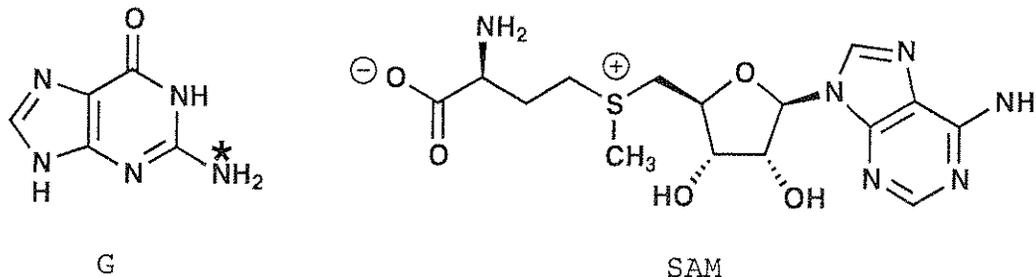
ii. Para justificar tu respuesta, **dibuja** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula has seleccionado. Indica la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que has escrito (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)

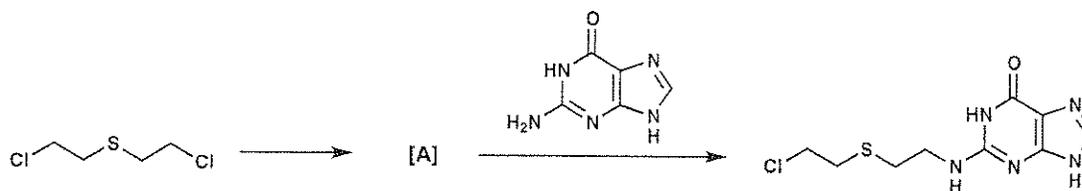
Nombre:

Código: ESP-

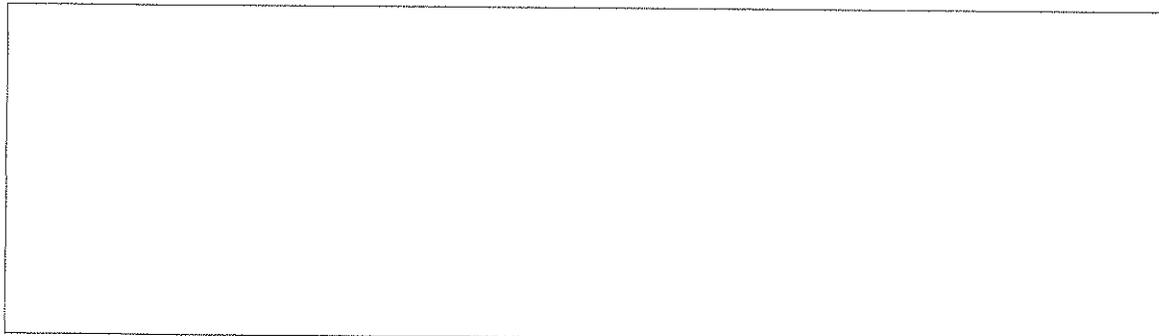
b. Una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (*), por la S-adenosil metionina (SAM). **Dibuja** las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



c. Uno de los primeros agentes alquilantes de ADN producidos por el hombre fue el gas mostaza.



El gas mostaza experimenta primero una reacción intramolecular para formar el intermedio de reacción A, el cual alquila directamente el ADN para dar el producto de ácido nucleico que se muestra en la ecuación de arriba. **Dibuja** una estructura para el intermedio de reacción A.

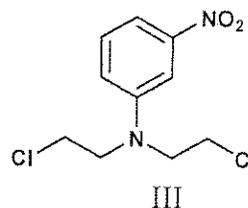
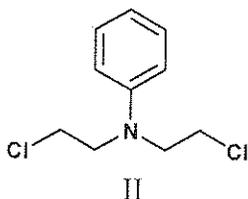
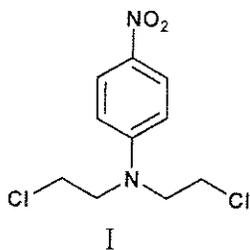


Nombre:

Código: ESP-

d. Los compuestos análogos al gas mostaza pero que contienen nitrógeno, reaccionan de forma análoga al gas mostaza (que contiene azufre) del apartado c. La reactividad del compuesto se puede modificar dependiendo del tercer sustituyente en el átomo de nitrógeno. La reactividad del gas mostaza con nitrógeno aumenta con el incremento en la nucleofilia del átomo de nitrógeno central. **Selecciona** el más reactivo y el menos reactivo de cada uno de los siguientes grupos de gas mostaza con nitrógeno.

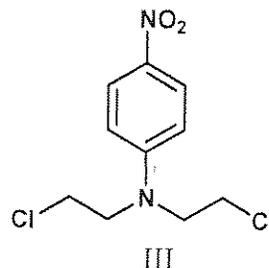
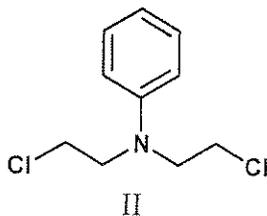
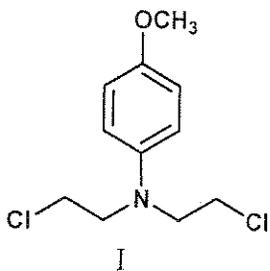
i.



MÁS REACTIVO:

MENOS REACTIVO:

ii.



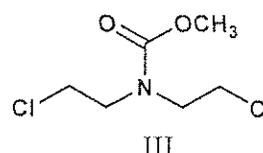
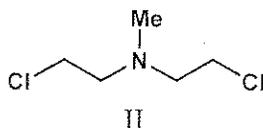
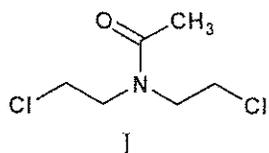
MÁS REACTIVO:

MENOS REACTIVO:

Nombre:

Código: ESP

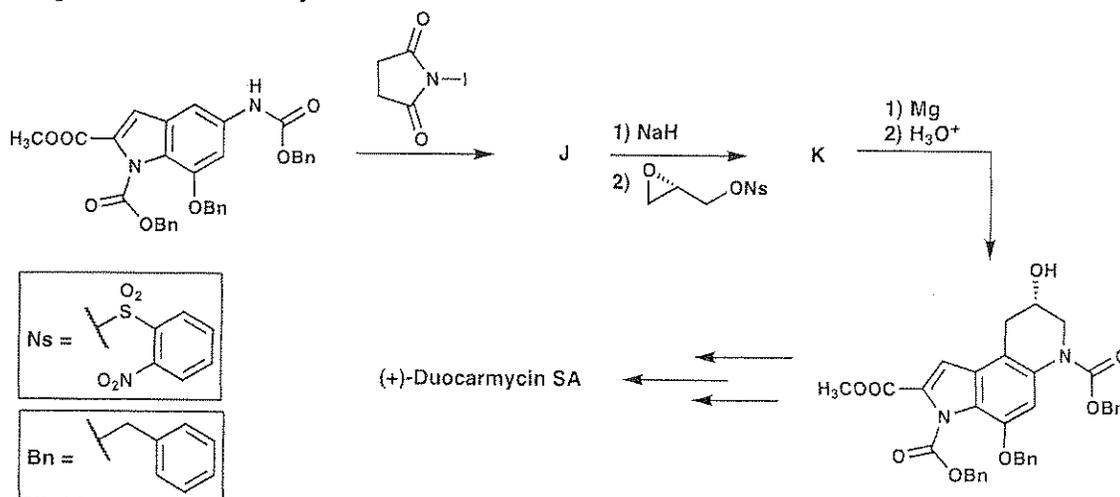
iii.



MÁS REACTIVO:

MENOS REACTIVO:

e. Algunos productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN y, por ello, pueden servir como anticancerígenos gracias a su actividad antitumoral. Un ejemplo de este tipo de compuestos son las duocarmicinas. Abajo se muestran las etapas de una síntesis asimétrica total del producto natural duocarmicina. **Dibuja** las estructuras de los compuestos aislables **J** y **K**.



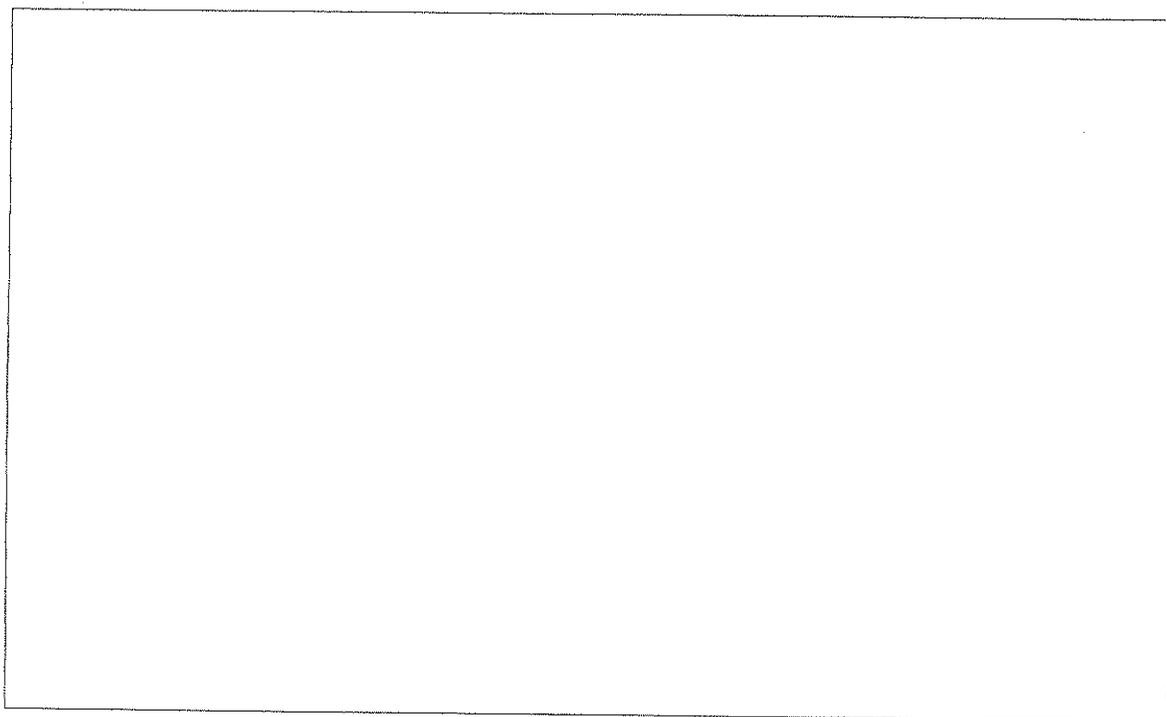
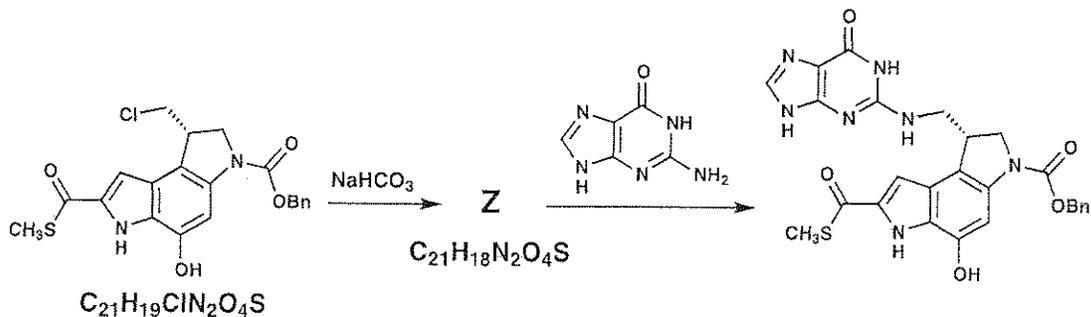
J

K

Nombre:

Código: ESP-

f. Con el fin de estudiar cómo funcionan las duocarmicinas se sintetizaron otras moléculas pequeñas relacionadas. Un ejemplo es el tioéster que se muestra a continuación. **Dibuja** la estructura del intermediario Z.



Nombre:

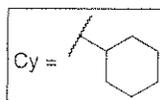
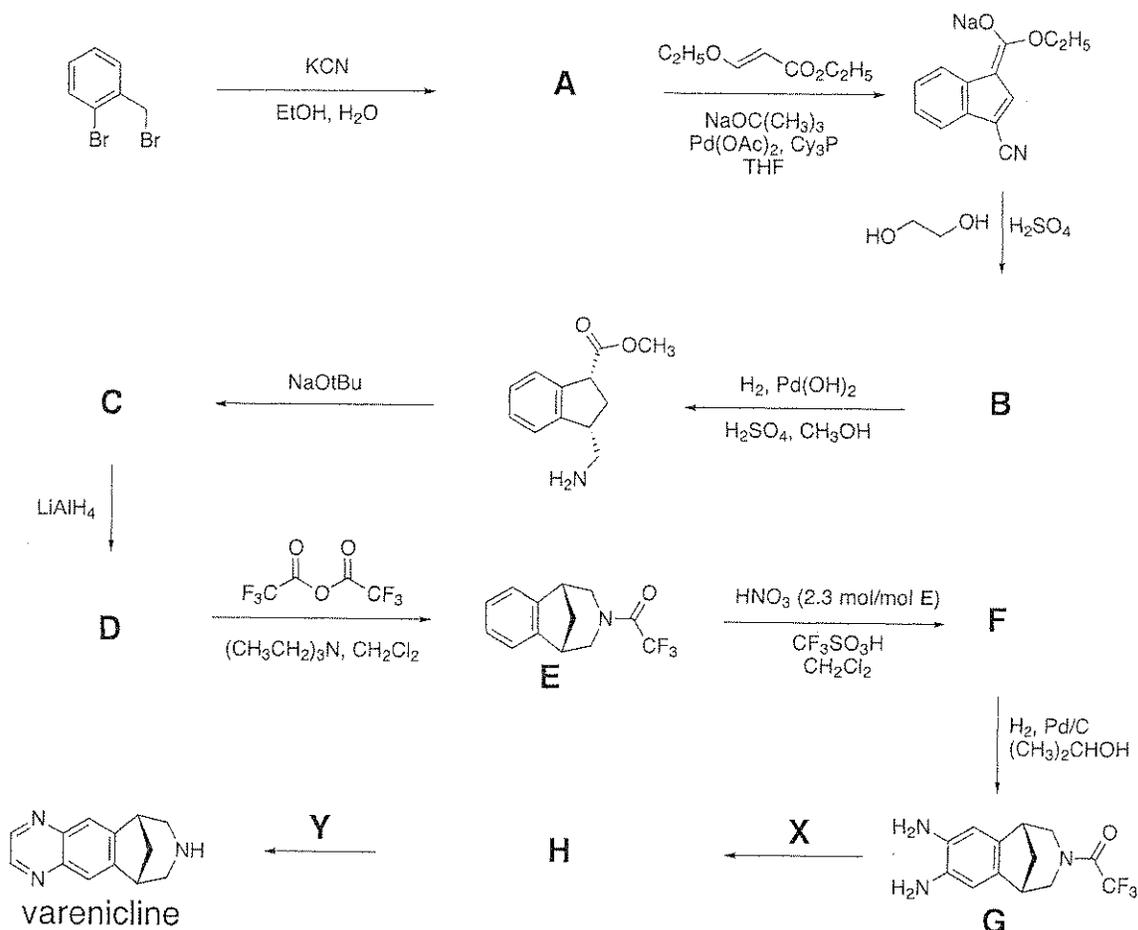
Código: ESP-

PROBLEMA 6

6.6 % del Total

| a | b | c | d | Problema 6 | |
|---|---|---|---|------------|------|
| 2 | 4 | 6 | 8 | 20 | 6.6% |
| | | | | | |

La vareniclina ha sido desarrollada como un tratamiento oral para la adicción al tabaco y puede ser sintetizada por la ruta presentada a continuación. Todos los compuestos indicados por la letra (A-H) no tienen carga, y son especies aislables.

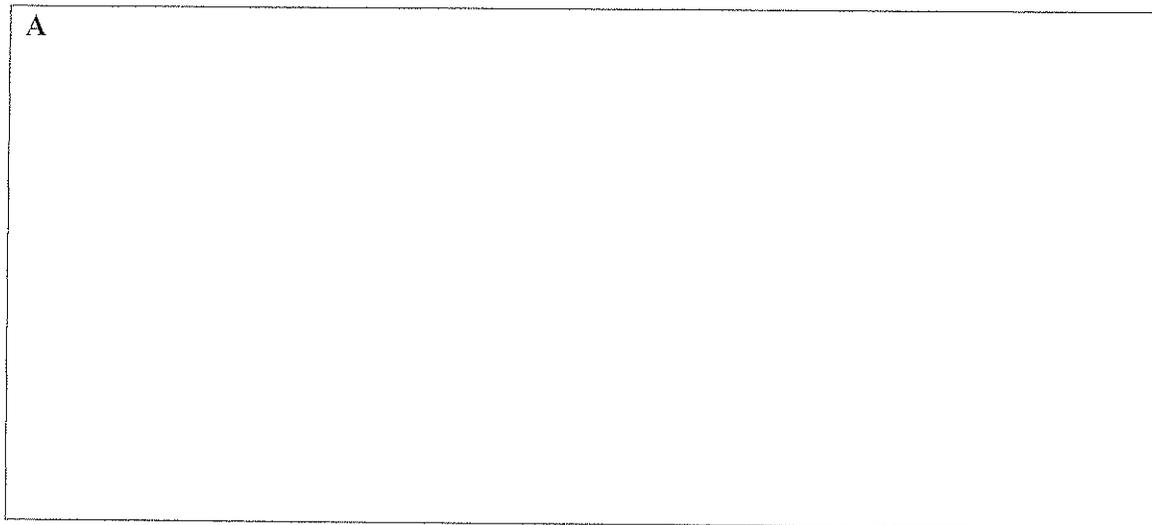


Nombre:

Código: ESP-

a. Sugiere una estructura para el compuesto A.

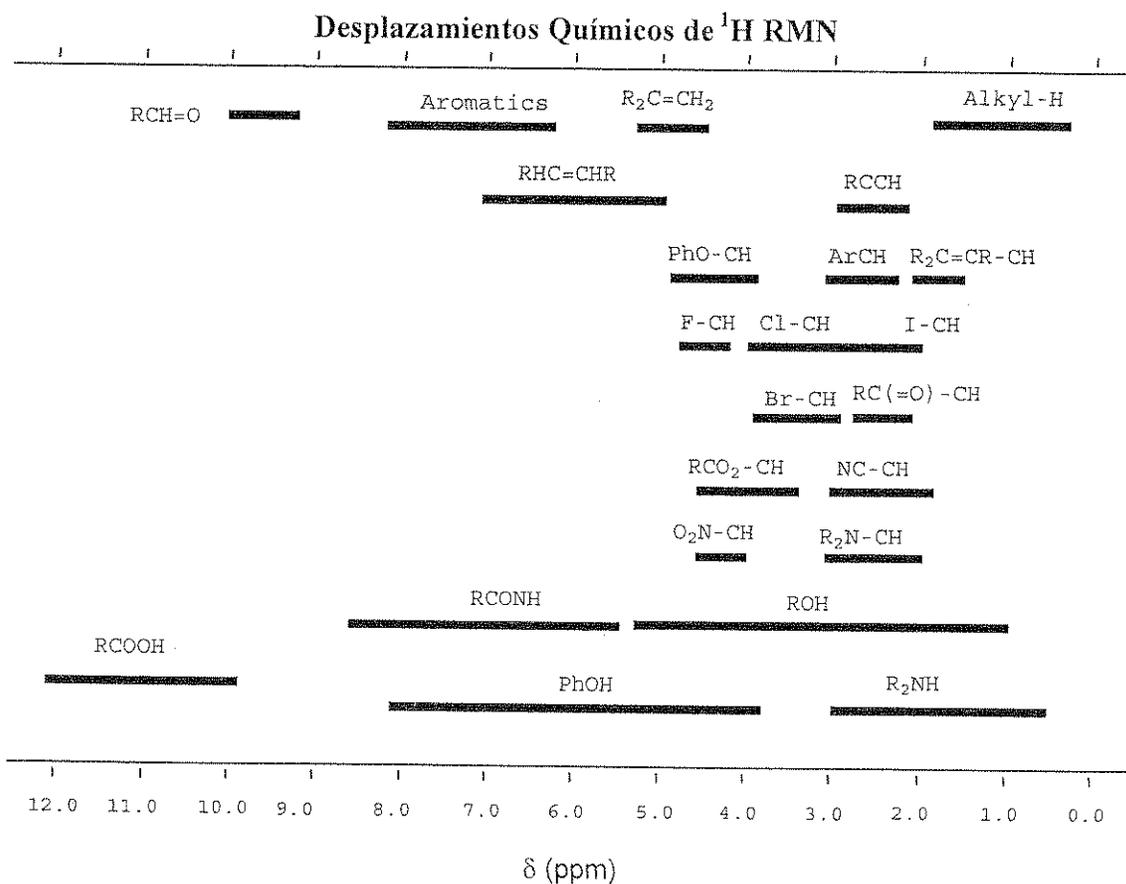
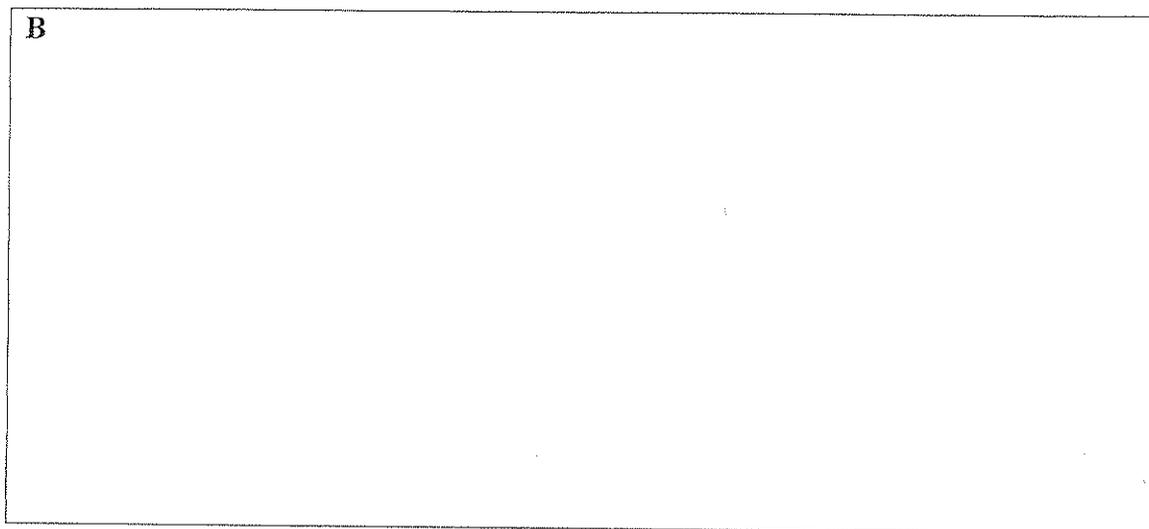
A



Nombre:

Código: ESP

b. Sugiere una estructura para el compuesto **B** consistente con los siguientes datos de ^1H -RMN: δ 7.75 (singulete, 1H), 7.74 (doblete, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doblete, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplete, 2H no equivalentes), 4.97 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplete, 2H, $J = 7.8$ Hz)



Nombre:

Código: ESP-

c. Sugiere una estructura para los compuestos **C**, **D** y **F**.

| | |
|----------|----------|
| C | D |
| F | |

d. Sugiere reactivos **X** e **Y** para convertir el compuesto **G** en *vareniclina* y muestra el intermedio de reacción aislable **H** en esta ruta sintética.

| | |
|----------|----------|
| X | Y |
| H | |

Nombre:

Código: ESP-

PROBLEMA 7

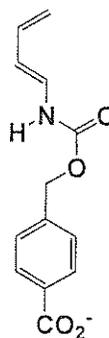
7.5 % del total

| a | b | c | d | e | f | Problema 7 | |
|---|----|---|---|---|---|------------|------|
| 9 | 15 | 8 | 6 | 8 | 6 | 52 | 7.5% |
| | | | | | | | |

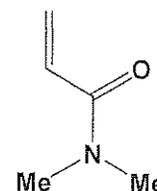
Se diseñó una enzima artificial capaz de unirse a las dos moléculas de sustrato que se muestran a continuación (dieno y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

a. Se pueden formar ocho productos potenciales en la reacción de Diels-Alder entre estas dos moléculas en ausencia de la enzima.

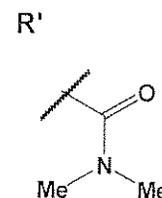
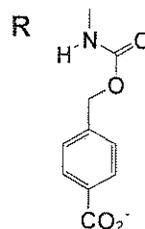
i. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **regioisómeros** entre sí. Para mostrar la estereoquímica de los productos en los dibujos, utiliza la notación de cuñas sólidas (—) y discontinuas (.....). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucrados directamente en la reacción utiliza **R** y **R'** como se muestra debajo.



diene



dienophile



| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

Nombre:

Código: ESP-

ii. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **enantiómeros** entre sí. Utiliza cuñas sólidas (—) y discontinuas (---) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R'** como en el apartado (i).

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

iii. Dibuja en los recuadros las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **diasterómeros** entre sí. Utiliza cuñas sólidas (—) y discontinuas (---) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R'** como en el apartado (i).

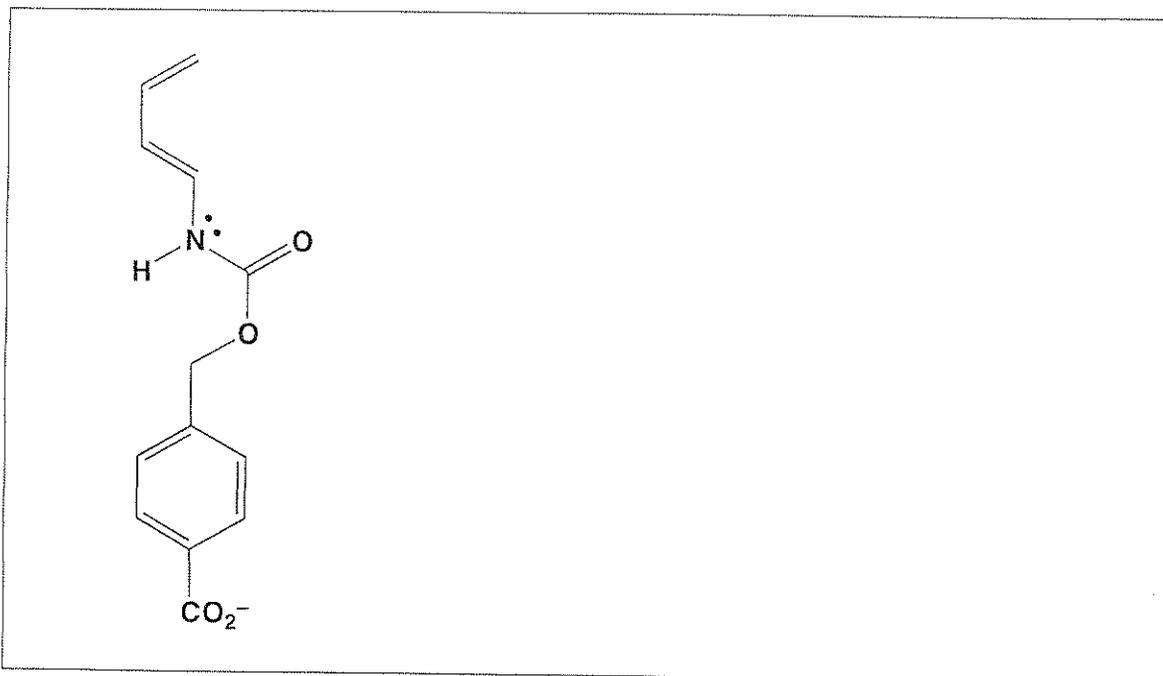
| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

Nombre:

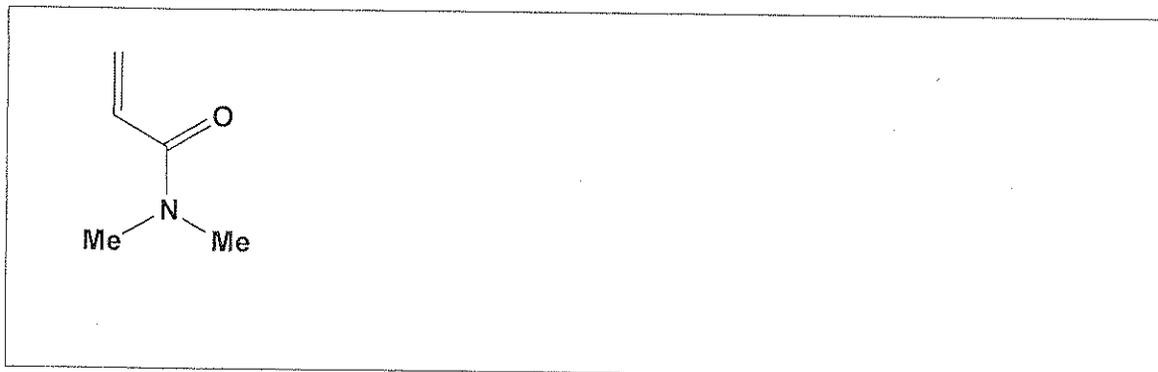
Código: ESP

b. La velocidad y regioselectividad de una reacción de Diels-Alder depende del grado de complementariedad electrónica entre los dos reactivos. Las estructuras del dieno y del dienófilo del apartado a están dibujadas más abajo.

i. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dieno que tiene una densidad electrónica mayor, y que por tanto puede actuar como dador de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que has dibujado, todas las cargas formales en los átomos que sean diferentes de cero.



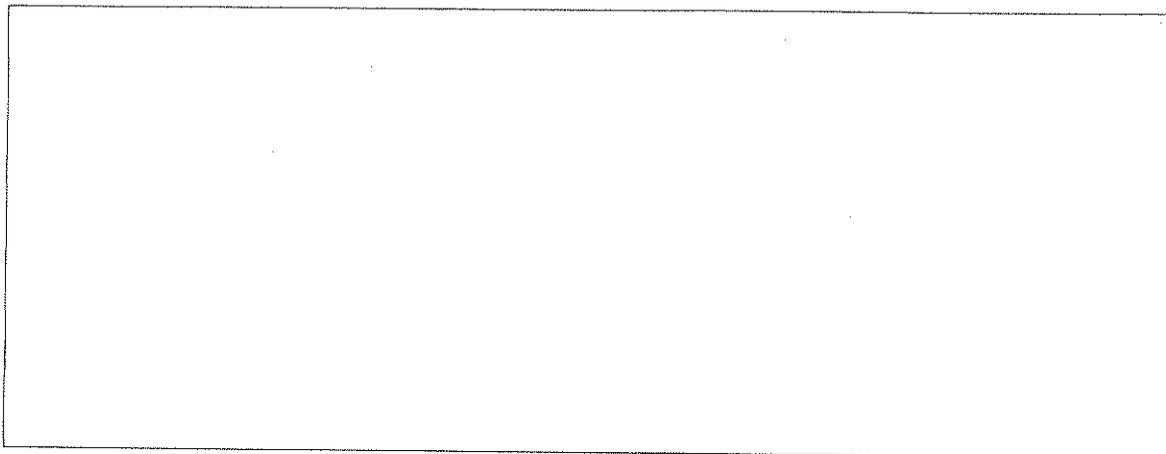
ii. Marca con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene una densidad electrónica menor y que por tanto puede actuar como aceptor de electrones durante la reacción. Dibuja en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar tu respuesta. Indica en la estructura resonante que has dibujado, todas las cargas formales en los átomos que sean diferentes de cero.



Nombre:

Código: ESP-

iii. Basándote en tus respuestas de los apartados (i) y (ii), predice la regioquímica de la reacción de Diels-Alder no catalizada entre el dieno y el dienófilo, dibujando el producto mayoritario. No es necesario mostrar en el dibujo la estereoquímica del producto.

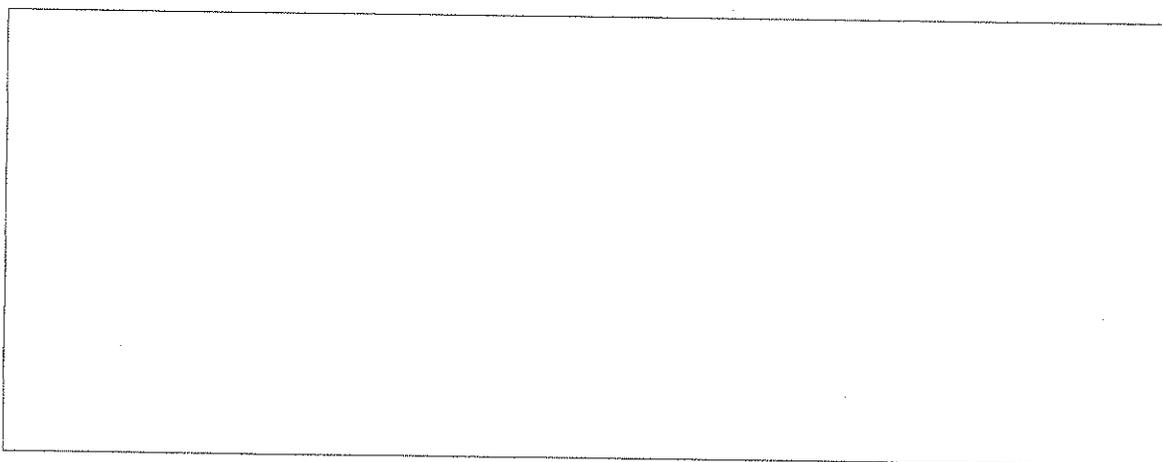
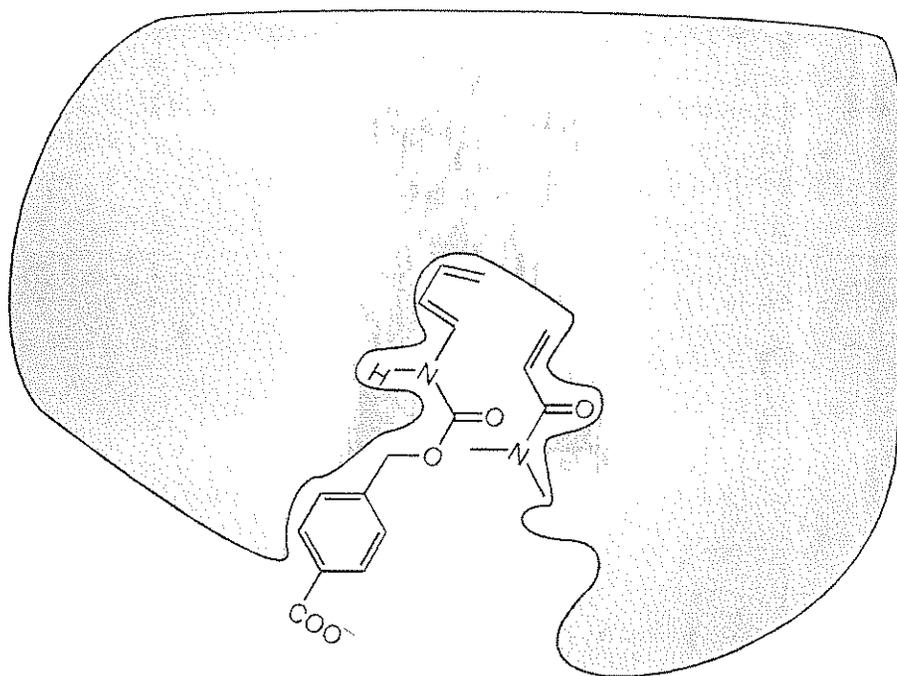


Nombre:

Código: ESP-

c. La figura muestra cómo se unen los reactivos de la reacción Diels-Alder al sitio activo de la enzima artificial antes de formar el estado de transición que da lugar al producto. El área gris representa un corte de la enzima. Cuando las dos moléculas se unen al sitio activo, el dienófilo está **por debajo** del plano de corte, mientras que el dieno está **por encima** de dicho plano.

Dibuja en el recuadro la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima. Muestra en tu dibujo la estereoquímica del producto usando **R** y **R'** como en el apartado a.



Nombre:

Código: ESP-

d. Considera las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). En cada afirmación indica si la misma es Verdadera o Falsa (rodea con un círculo "Verdadero" o "Falso").

i. Las enzimas se unen más fuertemente al estado de transición que a los reactivos o a los productos de la reacción.

Verdadero

Falso

ii. Las enzimas alteran la constante de equilibrio de la reacción para favorecer el producto.

Verdadero

Falso

iii. La catálisis enzimática siempre aumenta la entropía de activación de la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

Verdadero

Falso

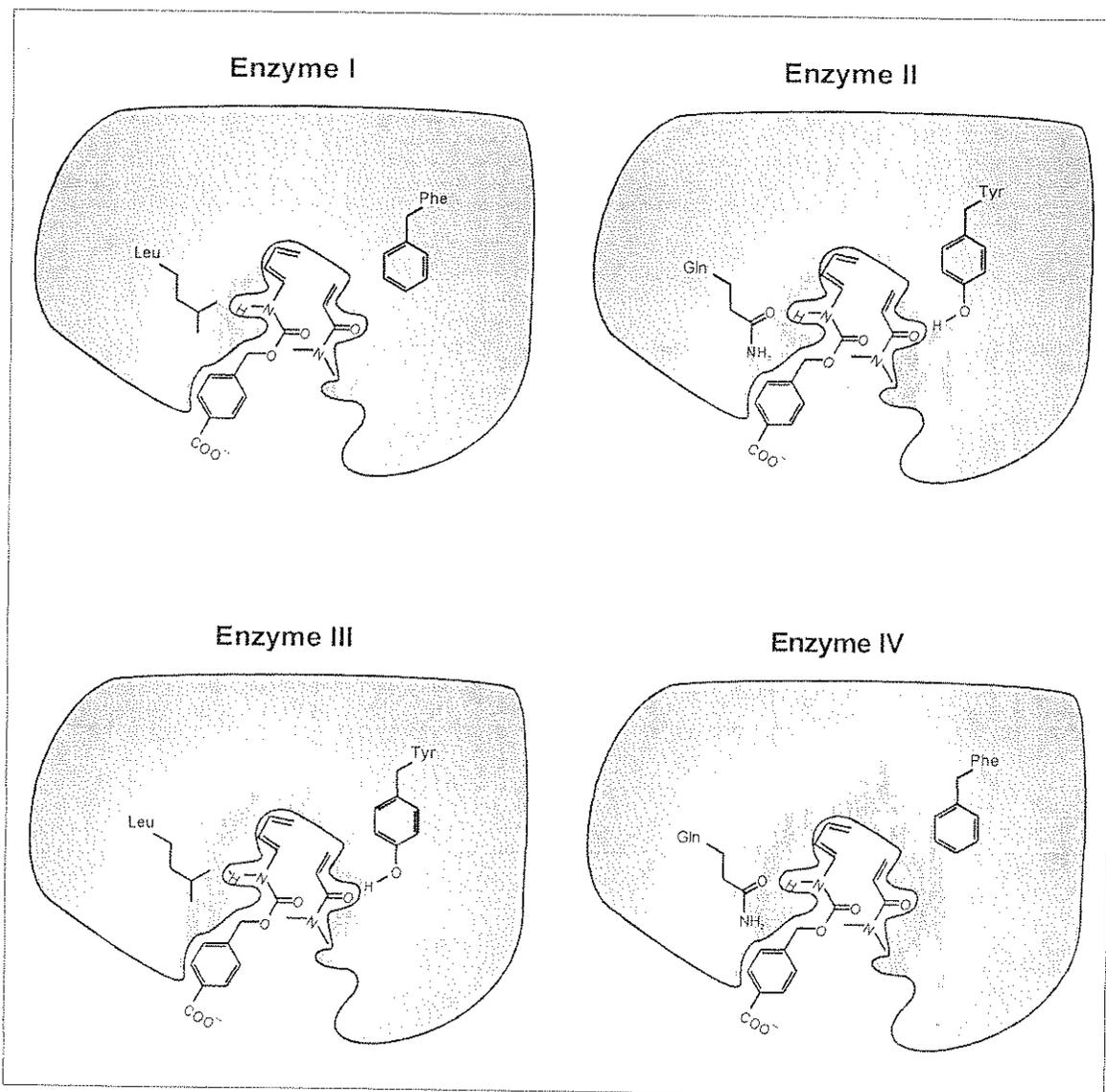
Nombre:

Código: ESP-

e. Se prepararon versiones modificadas de la enzimas artificial con diferentes actividades catalíticas (enzimas I, II, III y IV, que se muestran en la figura). Estas enzimas tienen diferentes residuos aminoacídicos y están dibujados en la figura. Considera que los grupos funcionales de las enzimas mostrados en la figura, están localizados muy cerca de los fragmentos de unión de los reactivos cuando forman el estado de transición en el sitio activo de la enzima.

De estos cuatro enzimas, cuál de ellos produciría un aumento mayor en la velocidad de la reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?

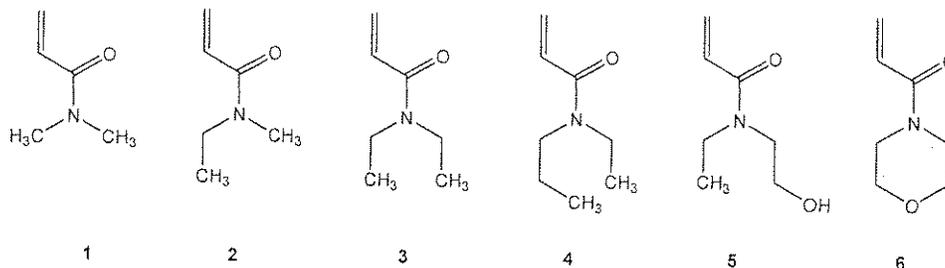
Número de Enzima:



Nombre:

Código: ESP-

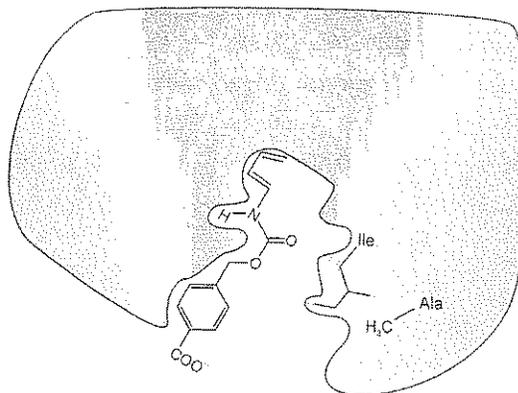
f. La especificidad de los enzimas artificiales V y VI (ver abajo) por el sustrato, se probó usando los dienófilos 1–6 que se muestran a continuación.



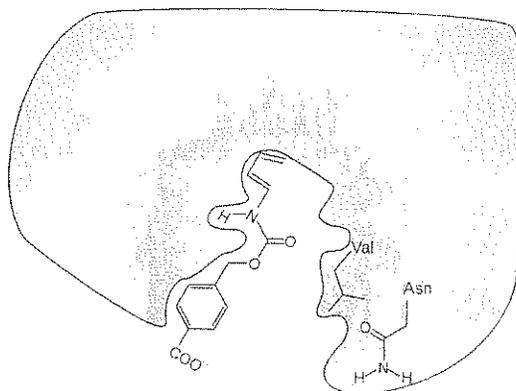
El dienófilo #1 reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver debajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos que se muestran arriba, cuál de ellos reaccionaría más rápidamente en la reacción de Diels-Alder catalizada por la **enzima VI**?

Número de dienófilo:

Enzyme V



Enzyme VI



Nombre:

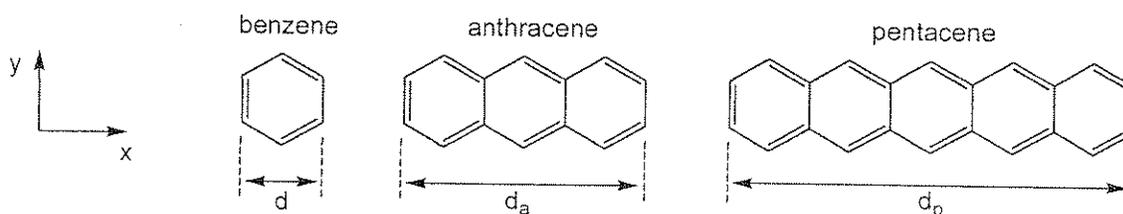
Código: ESP-

PROBLEMA 8

8.3% del Total

| a | b-i | b-ii | b-iii | b-iv | b-v | c-i | c-ii | c-iii | Problema 8 | |
|---|-----|------|-------|------|-----|-----|------|-------|------------|------|
| 2 | 3 | 4 | 6 | 4 | 2 | 5 | 8 | 2 | 36 | 8.3% |
| | | | | | | | | | | |

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) son contaminantes atmosféricos, componentes de diodos orgánicos emisores de luz y también del medio interestelar. Este problema trata sobre los PAHs lineales, es decir, aquellos formados por un solo anillo de benceno de ancho, mientras que la longitud es variable. Ejemplos específicos son el benceno, el antraceno y el pentaceno, cuyas estructuras se muestran más abajo. Las propiedades físicas y químicas de estos compuestos dependen de la extensión de la nube de electrones π deslocalizada en la molécula.



- a. La distancia, d , en el anillo de benceno es 240 pm. Utiliza esta información para estimar las distancias a lo largo del eje horizontal (x) para el antraceno y el pentaceno, d_a y d_p , respectivamente.

Para el antraceno, $d_a =$

Para el pentaceno, $d_p =$

- b. Para simplificar el problema, asume que los electrones π del benceno pueden modelarse como si estuvieran confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones π conjugados de los PAHs pueden considerarse como partículas libres en una caja rectangular bidimensional, en el plano x - y .

Para electrones en una caja bidimensional a lo largo de los ejes x e y , los estados de energía cuantizados para los electrones vienen dados por la siguiente ecuación

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

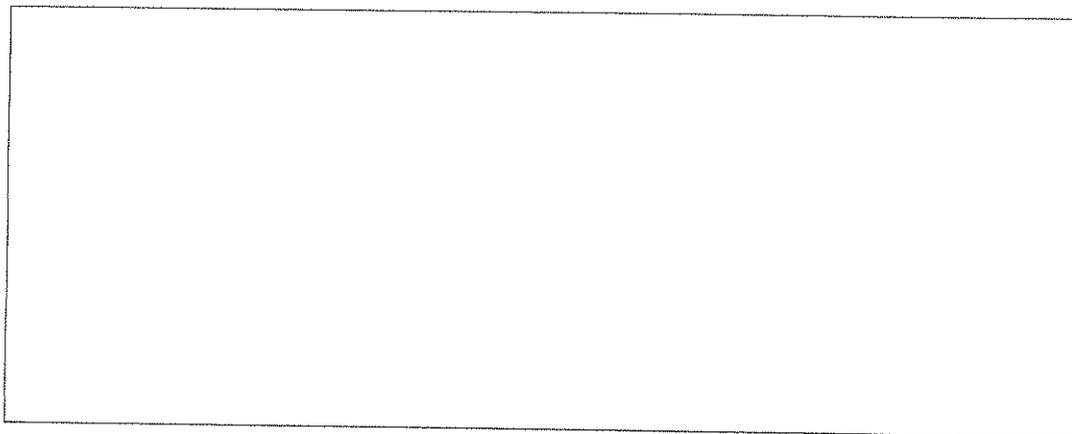
Nombre:

Código: ESP-

En esta ecuación, n_x y n_y corresponden a los números cuánticos para los estados de energía, y pueden ser números enteros entre 1 e ∞ , h es la constante de Planck, m_e es la masa del electrón y L_x y L_y son las dimensiones de la caja.

Para este problema, considera a los electrones π de los PAHs como partículas en una caja bidimensional. En este caso, los números cuánticos n_x y n_y son **independientes**.

- i. Para este problema, asume que el benceno tiene una longitud d tanto de largo (x) como de ancho (y). Deduce una fórmula general para las energías cuantizadas en PAHs lineales, en función de los números cuánticos n_x y n_y , la longitud d , el número de anillos fusionados w , y las constantes fundamentales h y m_e .



- ii. El diagrama de niveles de energía que se muestra a continuación para el pentaceno muestra cualitativamente las energías y los números cuánticos n_x y n_y , para todos los niveles ocupados por electrones π y para el nivel de energía más bajo desocupado, con los electrones de espines opuestos representados como flechas hacia arriba y hacia abajo. Los niveles se encuentran rotulados con los números cuánticos $(n_x; n_y)$.

Pentaceno:

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Nombre:

Código: ESP-

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se muestra a continuación. Ten en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Rellena el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar a los electrones π en el antraceno. Además, deberás completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos (n_x ; n_y). Completa esos espacios en blanco con los valores pertinentes de n_x y n_y para todos los niveles de energía ocupados y para el nivel de energía más bajo desocupado.

Antraceno:

— (;)

— (;) — (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

— (;)

iii. Utiliza este modelo para crear un diagrama de niveles de energía para el benceno y completa los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluye los niveles de energía ocupados y el nivel de energía más bajo desocupado. Identifica cada nivel de energía en tu diagrama con los correspondientes n_x , n_y . No asumas que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí da los mismos niveles de energía que otros modelos.

Nombre:

Código: ESP-

iv. Generalmente, la reactividad de los PAHs está relacionada inversamente con la diferencia de energía ΔE entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones π y el nivel de energía más bajo desocupado. Calcula la diferencia de energía ΔE (en Julios) entre el nivel de energía más alto ocupado y el nivel de energía más bajo desocupado para el benceno, el antraceno y el pentaceno. Utiliza tus resultados de los apartados ii) y iii) para el antraceno o el benceno, respectivamente. En el caso de que no hayas podido resolver esos apartados, utiliza (2; 2) para el nivel de energía más alto ocupado y (3; 2) para el nivel de energía más bajo desocupado, para ambas moléculas (pueden tratarse de valores no reales).

ΔE para benceno:

ΔE para antraceno:

ΔE para pentaceno:

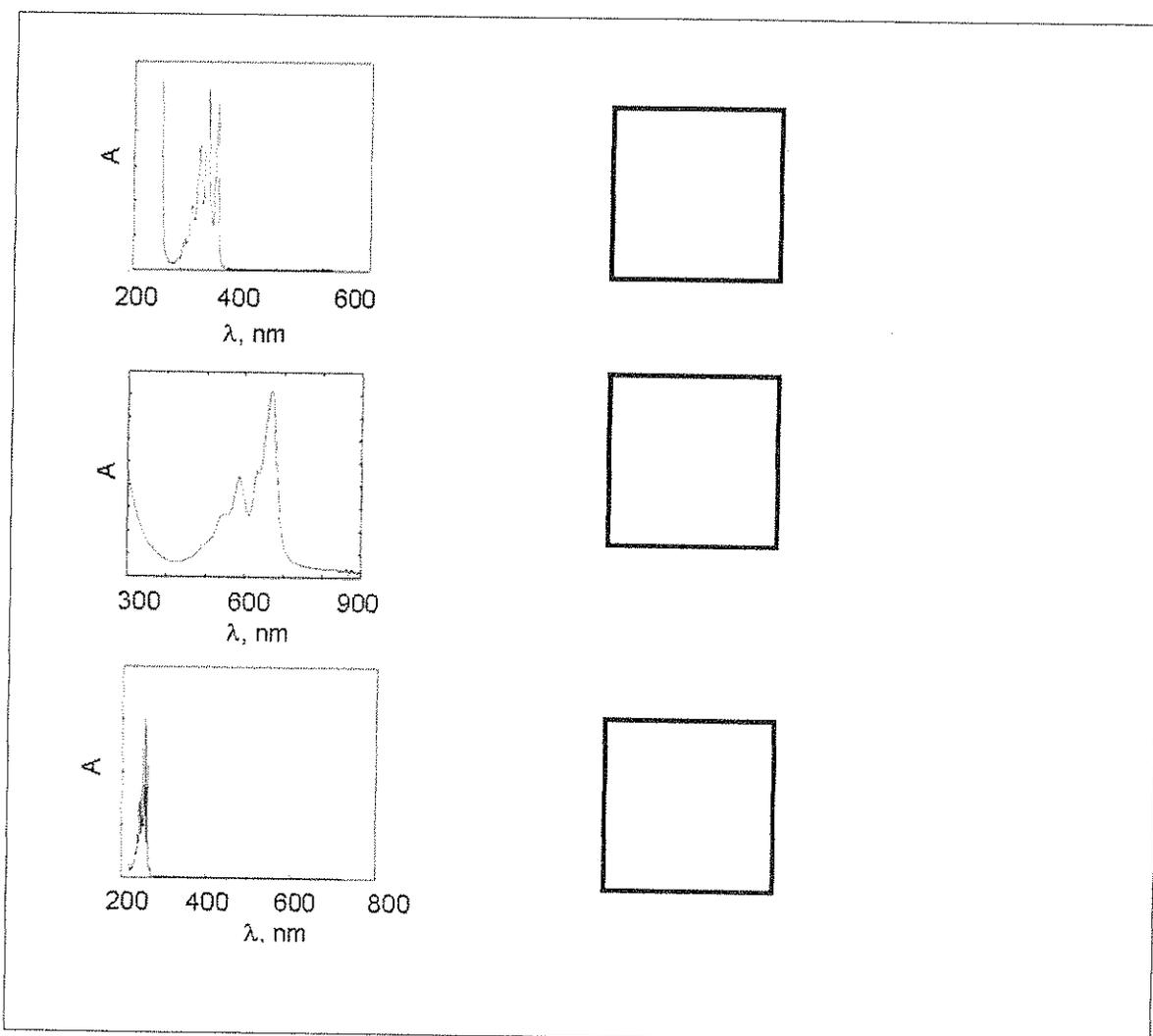
Nombre:

Código: ESP.

Ordena el benceno (**B**), el antraceno (**A**) y el pentaceno (**P**) en orden de reactividad creciente, colocando las letras correspondientes de izquierda a derecha, en el siguiente recuadro.

Menos reactivo -----> Más reactivo

v. A continuación se muestran los espectros de absorción electrónicos (absorbancia vs. longitud de onda) para el benceno (**B**), el antraceno (**A**) y el pentaceno (**P**). Realizando un análisis cualitativo del modelo de la partícula en una caja, indica a qué molécula corresponde cada espectro, escribiendo la letra apropiada en el recuadro a su derecha.

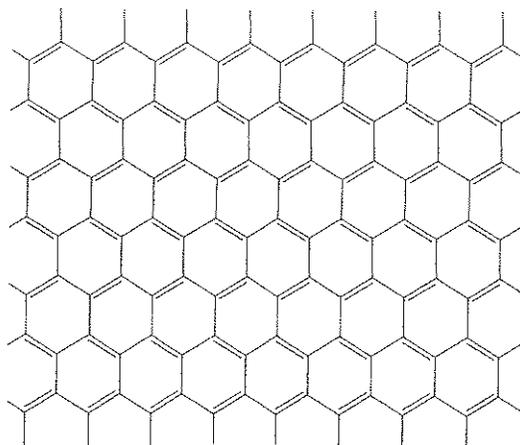


c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con una longitud infinita en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov fueron galardonados en 2010 con el Premio Nobel de Física, por sus innovadores experimentos con grafeno.

Nombre:

Código: ESP-

Considera una lámina de grafeno con dimensiones del plano de: $L_x = 25 \text{ nm}$ y $L_y = 25 \text{ nm}$. Una sección de esta lámina se muestra a continuación.



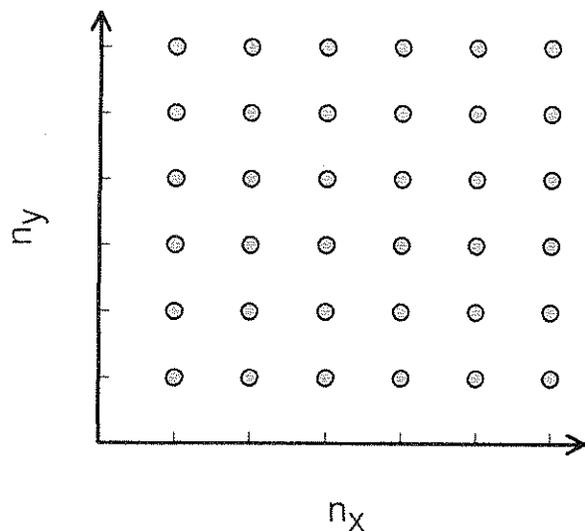
- i. El área de una unidad hexagonal de 6 carbonos es $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Calcula el número de electrones π en una lámina de grafeno de $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$. Para este problema puedes ignorar los electrones del borde (es decir, aquellos por fuera de los hexágonos completos en la figura).

Nombre:

Código: ESP-

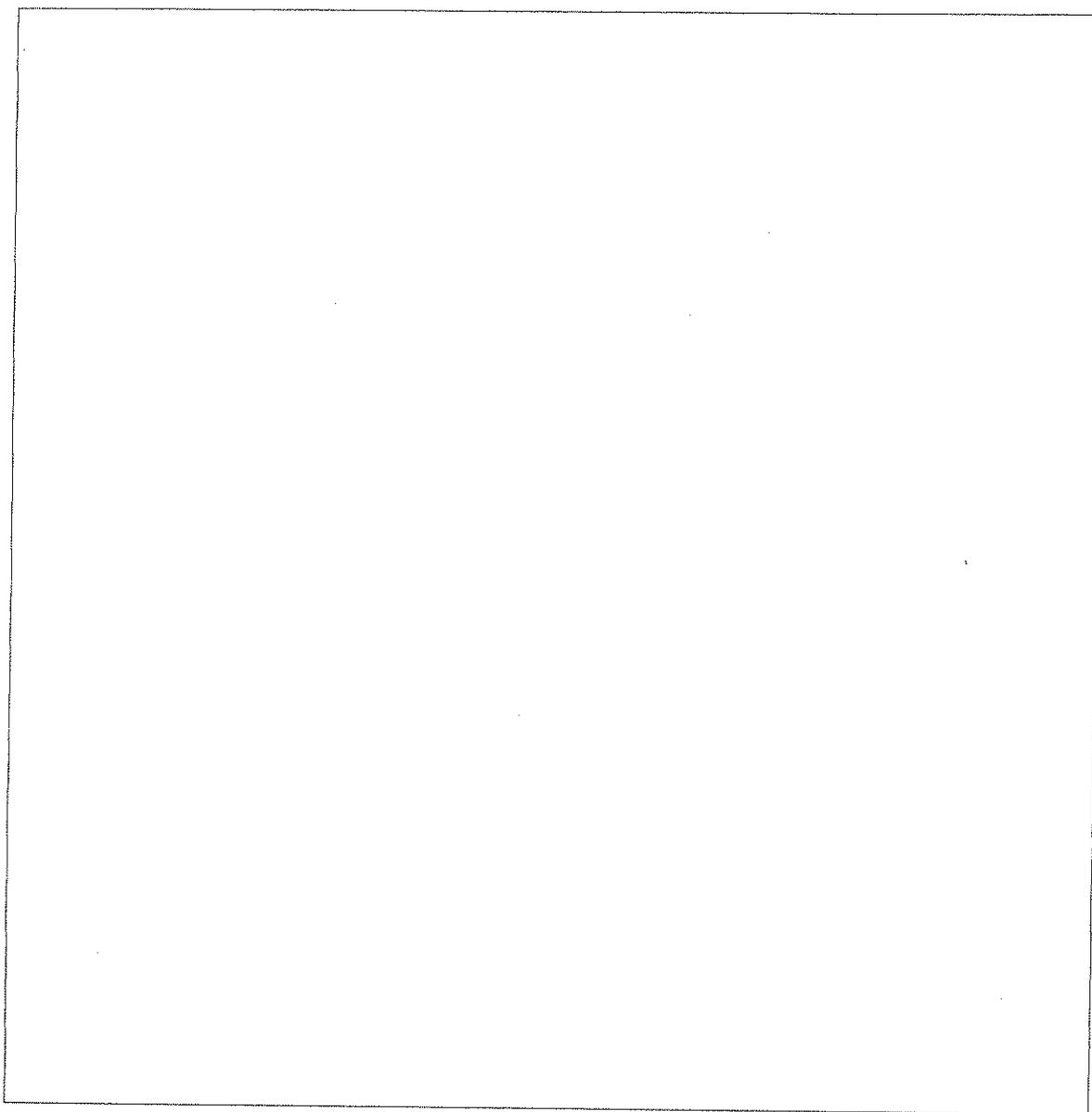
ii. Podemos considerar a los electrones π en el grafeno como electrones libres en una caja bidimensional.

En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel ocupado de más alta energía, ya que existen muchos niveles de aproximadamente la misma energía, y por encima de ellos los restantes están vacíos. Estos estados ocupados de más alta energía determinan el llamado nivel de Fermi. El nivel de Fermi en el grafeno consiste en combinaciones múltiples de los números cuánticos n_x y n_y . Determina la energía del nivel de Fermi para una lámina cuadrada de grafeno de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, relativa al nivel más bajo ocupado. El nivel más bajo ocupado tiene una energía distinta de cero; de todas formas, es despreciable, y puede asumirse igual a cero. Para resolver este problema, puede ser útil representar a los estados cuánticos (n_x, n_y) como puntos en un gráfico bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo los niveles de energía se llenan con pares de electrones. Para el número de electrones utiliza tu resultado del apartado (i). Si no has podido resolver el apartado (i), utiliza un valor de 1000 (el cual puede tratarse de un valor no real).



Nombre:

Código: ESP-



iii. La conductividad de los materiales tipo grafeno se relaciona de forma inversa con la diferencia de energía entre el nivel más bajo desocupado y el más alto ocupado. Utiliza tus análisis y conocimientos de los electrones π en los PAHs y en el grafeno para predecir si la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, a una temperatura dada, es menor, igual o mayor que la conductividad de una lámina cuadrada de grafeno de $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (la más grande obtenida hasta la fecha). Marca con un círculo la respuesta correcta:

| | | |
|-------|-------|-------|
| menor | igual | mayor |
|-------|-------|-------|