



Washington, D.C. · USA



# Theoretical Problems

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

Nombre:

Código: URY

# 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: URY

# Constantes Físicas, Fórmulas y Ecuaciones

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

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

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

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

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

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

Cero de la escala Celsius,  $273.15 \text{ K}$

1 nanómetro ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picómetro ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

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

Área de un círculo,  $\pi r^2$

Perímetro de un círculo,  $2\pi r$

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

Área de una esfera,  $4\pi r^2$

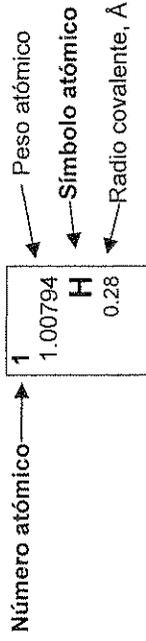
Ley de difracción de Bragg:  $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$

Nombre:

Código: URY

Tabla Periódica

1	2	18															
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 1.00794 H 0.28	2 4.00260 He 1.40	3 6.941 Li 0.28	4 9.01218 Be	5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50	11 20.183 Na 0.37	12 24.3050 Mg	13 26.9815 Al 0.38	14 28.0855 Si 0.36	15 30.9738 P 0.38	16 32.066 S 0.34	17 35.4527 Cl 0.33	18 39.948 Ar 0.33
19 39.0983 K 0.38	20 40.078 Ca 0.29	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 0.37	23 50.9415 V 0.36	24 51.9961 Cr 0.35	25 54.9381 Mn 0.35	26 55.845 Fe 0.34	27 58.9332 Co 0.33	28 58.6934 Ni 0.32	29 63.546 Cu 0.31	30 65.39 Zn 0.31	31 69.723 Ga 0.30	32 72.61 Ge 0.29	33 74.9216 As 0.28	34 78.96 Se 0.27	35 79.904 Br 0.26	36 83.80 Kr 0.26
37 85.4678 Rb 0.34	38 87.62 Sr 0.33	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 0.32	41 92.9064 Nb 0.31	42 95.94 Mo 0.30	43 97.905 Tc 0.29	44 101.07 Ru 0.28	45 102.906 Rh 0.27	46 106.42 Pd 0.26	47 107.868 Ag 0.25	48 112.41 Cd 0.24	49 114.818 In 0.23	50 118.710 Sn 0.22	51 121.760 Sb 0.21	52 127.60 Te 0.20	53 126.904 I 0.19	54 131.29 Xe 0.19
55 132.905 Cs 0.26	56 137.327 Ba 0.25	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 0.24	73 180.948 Ta 0.23	74 183.84 W 0.22	75 186.207 Re 0.21	76 190.23 Os 0.20	77 192.217 Ir 0.19	78 195.08 Pt 0.18	79 196.967 Au 0.17	80 200.59 Hg 0.16	81 204.383 Tl 0.15	82 207.2 Pb 0.14	83 208.980 Bi 0.13	84 208.98 Po 0.12	85 209.99 At 0.11	86 222.02 Rn 0.11
87 223.02 Fr 0.11	88 226.03 Ra 0.11	89-103 Ac-Lr	104 261.11 Rf	105 262.11 Db	106 263.12 Sg	107 262.12 Bh	108 265 Hs	109 266 Mt	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



57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 144.91 Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72
89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 237.05 Np 1.55	94 244.06 Pu 1.59	95 243.06 Am 1.73	96 247.07 Cm 1.74	97 247.07 Bk 1.72	98 251.08 Cf 1.99	99 252.08 Es 2.03	100 257.10 Fm 1.73	101 258.10 Md 1.72	102 259.1 No 1.72	103 260.1 Lr 1.72

Nombre:

Código: URY

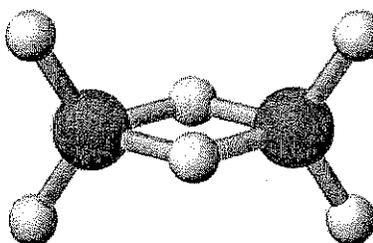
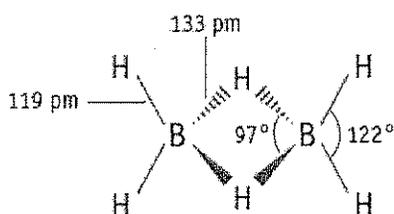
**PROBLEMA 1**

7.5% del total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problema 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

**a. Hidruros de Boro y Otros Compuestos de Boro**

La química del boro fue desarrollado inicialmente por Alfred Stock (1876-1946). Han sido caracterizadas más de 20 moléculas neutras de hidruros de boro de fórmula general  $B_xH_y$ . El hidruro de boro más simple es el  $B_2H_6$ , diborano.



i. Usando los datos que se muestran a continuación deducir la fórmula **molecular** para otros dos miembros de esta serie de hidruros de boro, A y B.

Sustancia	Estado (25 °C, 1 bar)	Porcentaje en Masa de boro	Masa Molar (g/mol)
A	Líquido	83.1	65.1
B	Sólido	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_                      B = \_\_\_\_\_

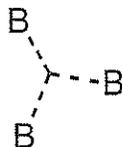
Nombre:

Código: URY

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

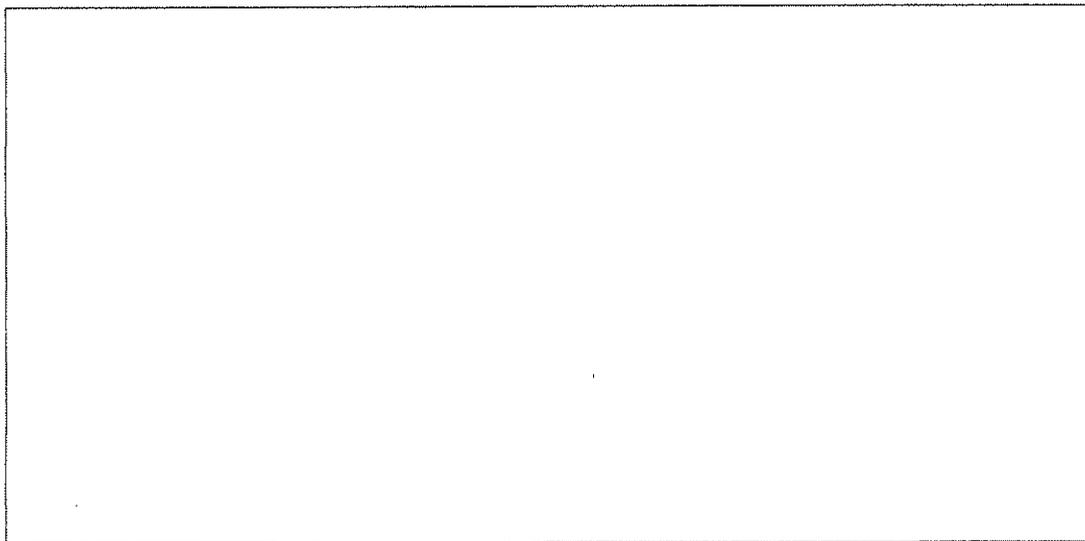
t = número de enlaces tricéntricos BBB en la molécula



y = número de enlaces dicéntricos B-B en la molécula

x = número de grupos BH<sub>2</sub> en la molécula

El número *styx* en el B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> es 2002. Proponer una estructura para el tetraborano, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, con un número *styx* de 4012.



Nombre:

Código: URY

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  $B_4CCl_6O$ , sugerir una estructura para dicha molécula.

Estructura:



Nombre:

Código: URY

**b. Termoquímica de los Compuestos de Boro**

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

<b>Enlace</b>	<b>Entalpía de Disociación del Enlace (kJ/mol)</b>
B–Cl	443
Cl–Cl	242

<b>Compuesto</b>	<b><math>\Delta_f H^\circ</math> (kJ/mol)</b>
$BCl_3(g)$	–403
$B_2Cl_4(g)$	–489

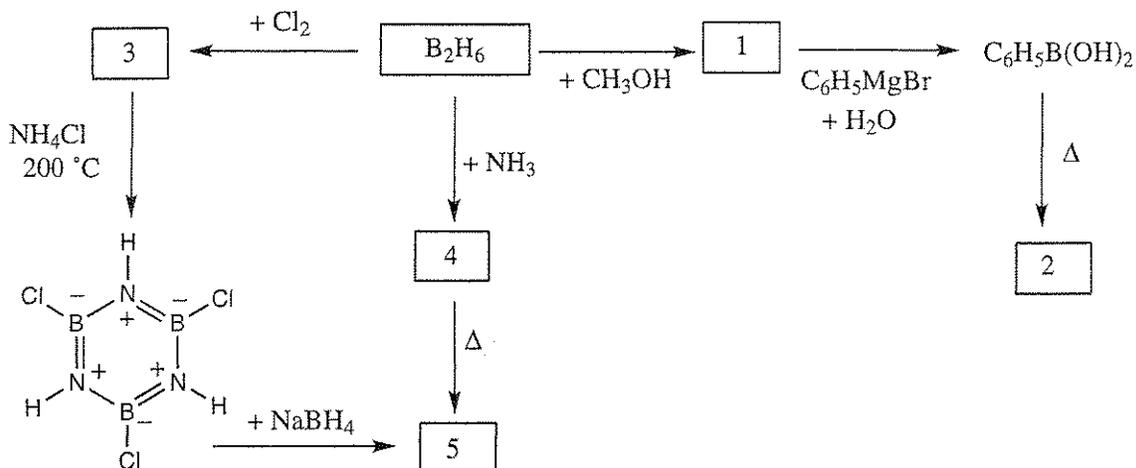


Nombre:

Código: URY

**c. Química del Diborano**

Dar 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 reactivo.
- La disminución del punto de congelación de  $0.312\text{ g}$  del compuesto **2** en  $25.0\text{ g}$  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: URY

Número	Estructura Molecular del Compuesto
1	
2	
3	
4	
5	

Nombre:

Código: URY

## 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	

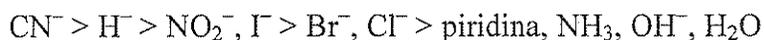
**Compuestos de Platino (II), Isómeros y Efecto *Trans***

El platino y otros metales del Grupo 10 forman complejos cuadrado plano cuyos mecanismos de reacción han sido muy estudiados.

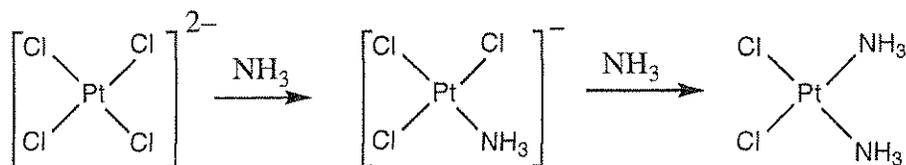
Por ejemplo, se conoce que en las reacciones de sustitución de estos complejos se mantiene la estereoquímica.



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 disminuye de izquierda a derecha:



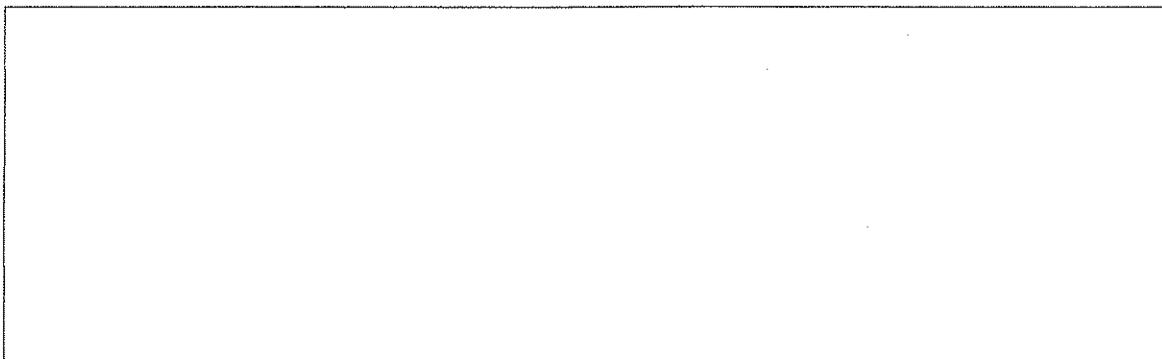
Las preparaciones de *cis*- y *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dependen del efecto *trans*. La preparación del isómero *cis*, llamado cisplatino en quimioterapia, involucra la reacción de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> con amoníaco.



Nombre:

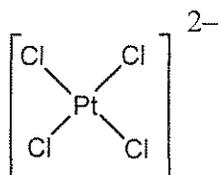
Código: URY

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

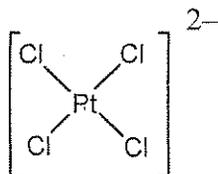


ii. Escribir los esquemas de reacción incluyendo, si los hay, el(los) intermedio(s), que muestren la preparación en solución acuosa para cada uno de los estereoisómeros del  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  usando, como reactivos,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , y  $\text{NO}_2^-$ . Las reacciones son controladas cinéticamente por el efecto *trans*.

isómero *cis*:



isómero *trans*:



Nombre:

Código: URY

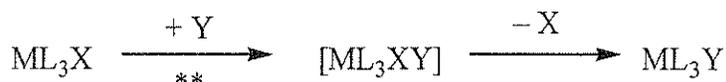
**b. Estudios Cinéticos de Reacciones de Sustitución en los complejos cuadrado planos.**

La sustitución del ligando X por Y en complejos cuadrado planos



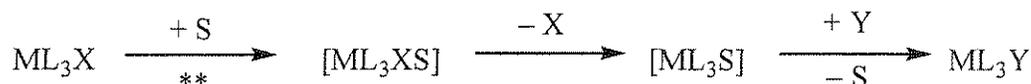
puede ocurrir en cualquiera o ambas de estas maneras:

- *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,  $ML_3Y$ .



\*\* = paso determinante, constante de velocidad =  $k_Y$

- *Sustitución asistida por el solvente:* una molécula del solvente 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  $ML_3Y$ .



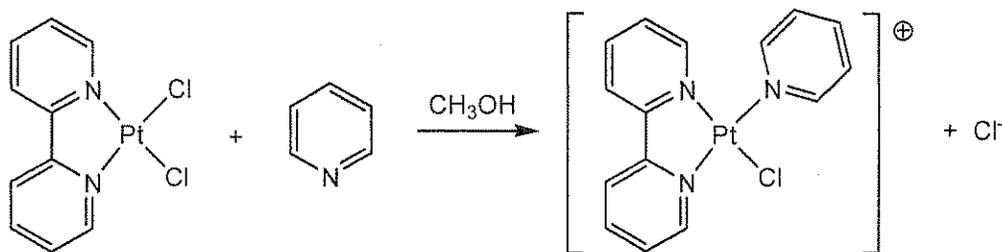
\*\* = paso determinante, constante de velocidad =  $k_S$

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  $\text{Velocidad} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$ .

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



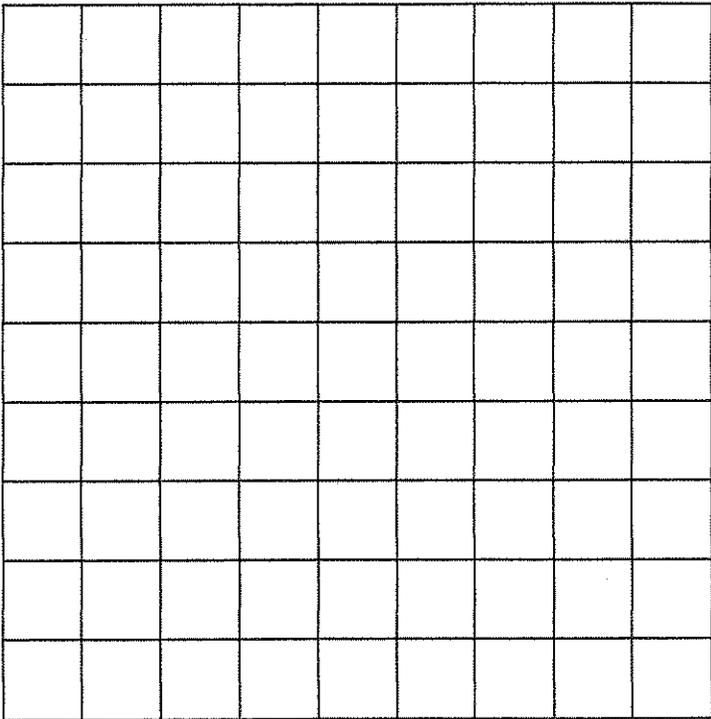
Los datos para la reacción a  $25^\circ C$  en metanol cuando  $[piridina] \gg$  a la concentración del complejo de platino se muestran en la tabla siguiente:

Nombre:

Código: URY

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

i. Calcular los valores de  $k_s$  y  $k_y$ . Dar las unidades apropiadas para cada constante. Se puede usar esta cuadrícula si es necesario.



Nombre:

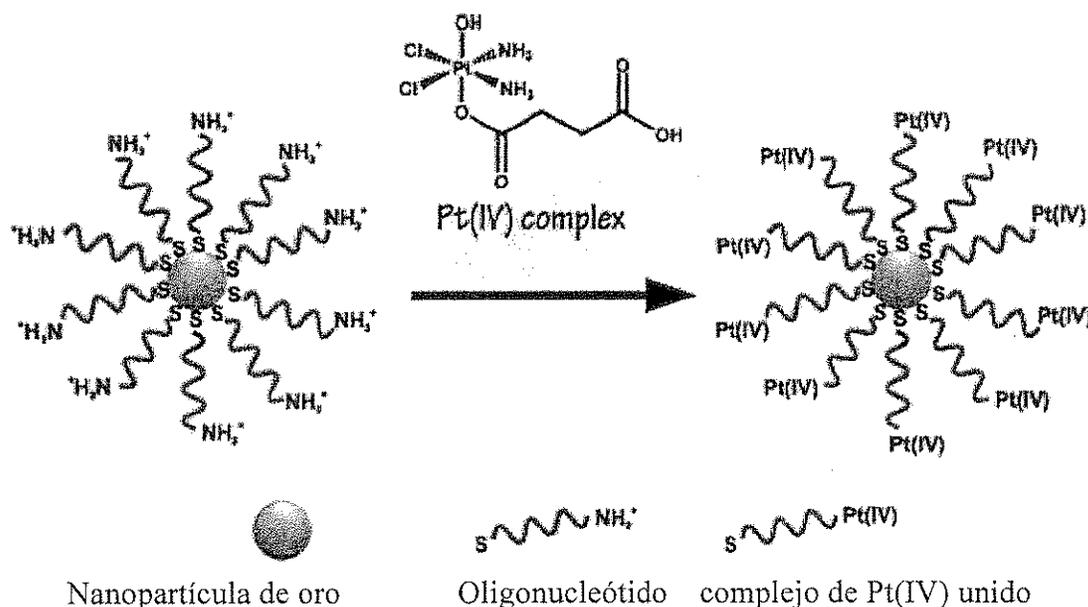
Código: URY

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

<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto con piridina se forma por el camino de sustitución asistida por el solvente ( $k_s$ )
<input type="checkbox"/>	La mayor parte del producto con piridina se forma por el camino de sustitución directa ( $k_d$ )
<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 cancerosas, 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 oligonucleótido, de los que un 98% están unidos al complejo de Pt(IV). Suponer que el recipiente de reacción usado para tratar las células con el reactivo de nanopartículas de Pt(IV) tiene un volumen de 1.0 mL y que la solución es  $1.0 \times 10^{-6}$  M en Pt. **Calcular la masa de oro y de platino usadas en este experimento.** (densidad del oro =  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Nombre:

Código: URY

**Masa de platino**

**Masa de oro**

Nombre:

Código: URY

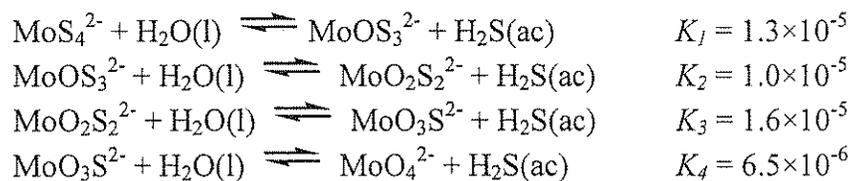
**PROBLEMA 3**

7.5 % del Total

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

Los iones de tiomolibdato se derivan de los iones molibdato,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , por sustitución de los átomos de oxígeno por átomos de azufre. En la naturaleza, los iones tiomolibdato se encuentran en lugares de aguas profundas como el Mar Negro, donde la reducción del sulfato produce  $\text{H}_2\text{S}$ . De la transformación de molibdato a tiomolibdato se genera una rápida pérdida de Mo que se encuentra disuelto en el agua de mar y pasa a formar parte de los sedimentos, removiendo Mo de los océanos, un elemento traza esencial para la vida.

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



a. Si una solución en equilibrio contiene  $1 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $1 \times 10^{-6}$  M  $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$ , cuál es la concentración de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ?

Nombre:

Código: URY

Las soluciones que contienen  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$  muestran picos de absorción en el intervalo de longitud de onda del espectro visible entre 395 y 468 nm. Los otros iones, así como el  $\text{H}_2\text{S}$ , absorben de forma despreciable en el rango de longitud del espectro visible. Las absorptividades molares ( $\epsilon$ ) a estas dos longitudes de onda se dan en el siguiente cuadro:

	$\epsilon$ a 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ a 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Una solución que *no* está en equilibrio, contiene una mezcla de  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  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  $6.0 \times 10^{-6}$  M. En una celda de absorción de 10.0 cm, la absorbancia de una solución a 468 nm es 0.365 y a 395 nm es 0.213. Calcule las concentraciones de los aniones de las tres especies que contienen Mo en esta mezcla.

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

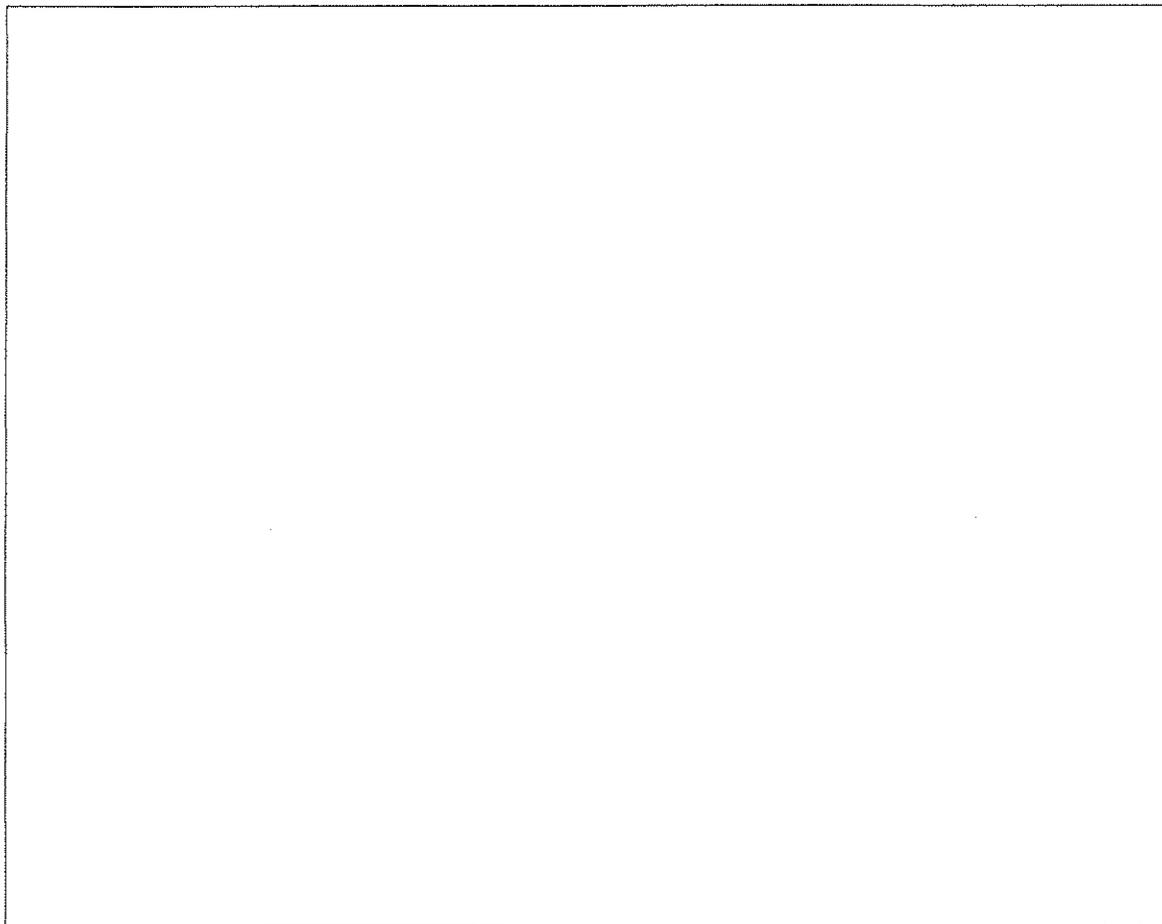
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Nombre:

Código: URY

c. Una solución que contiene inicialmente  $2.0 \times 10^{-7}$  M de  $\text{MoS}_4^{2-}$  se hidroliza en un sistema cerrado. El  $\text{H}_2\text{S}$  producido se acumula hasta alcanzar el equilibrio. Calcular las concentraciones finales en el equilibrio de  $\text{H}_2\text{S}(\text{ac})$  y de los cinco iones que contienen molibdeno ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  y  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignorar la posibilidad de que el  $\text{H}_2\text{S}$  puede ionizarse a  $\text{HS}^-$  bajo ciertas condiciones de pH. *(Un tercio del puntaje se dará por escribir las 6 ecuaciones independientes que resuelven el problema y dos tercios se darán por las concentraciones correctas.)*

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



Nombre:

Código: URY

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

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

Nombre:

Código: URY

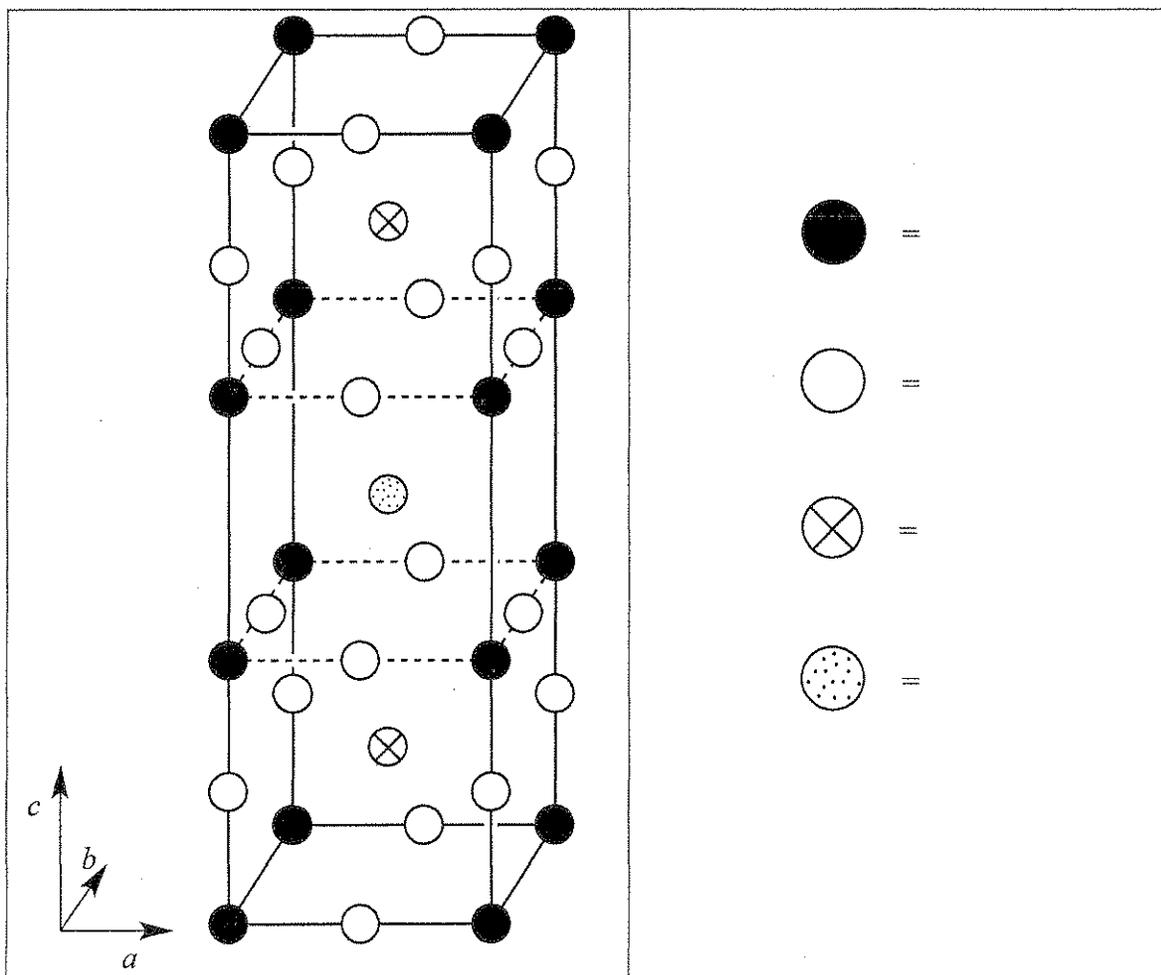
**PROBLEMA 4**

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 '80 fue descubierta una clase de materiales cerámicos que exhiben superconductividad a una temperatura inusualmente alta de 90 K. Tal 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 idealizada del YBCO se muestra abajo. Identificar cuales esferas corresponden a cada elemento en la estructura.



Nombre:

Código: URY

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

b. Una muestra de YBCO con  $\delta = 0.25$  fue sometida a difracción de rayos X usando radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 154.2$  pm). El pico de difracción de menor ángulo fue observado a  $2\theta = 7.450^\circ$ . Asumiendo que  $a = b = (c/3)$ , calcular los valores de  $a$  y  $c$ .

$a =$

$c =$

c. Calcular la densidad de la muestra de YBCO (con  $\delta = 0.25$ ) en  $\text{g cm}^{-3}$ . Si usted no tiene los valores de  $a$  y  $c$  de la parte (b), use  $a = 500$ . pm,  $c = 1500$ . pm.

Densidad =

Nombre:

Código: URY

d. Cuando YBCO se disuelve en HCl acuoso 1.0 M, se observa la generación de burbujas (identificadas como  $O_2$  por cromatografía de gases). Después de ebullición por 10 min para expulsar los gases disueltos, la solución se hace reaccionar con un exceso de una solución de KI, volviéndose amarillo-café. Esta solución se puede titular con una solución de tiosulfato con almidón para determinar el punto final. Si el YBCO se añade directamente a una solución que es 1.0 M en KI y 1.0 M en HCl bajo Ar, la solución se vuelve amarillo-café pero no se observa la liberación de gas.

- i. Escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de disolución del sólido  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en HCl acuoso con liberación de  $O_2$ .

- ii. Escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción cuando la solución de (i) reacciona con un exceso de KI en solución ácida y después de que el oxígeno disuelto es expulsado.

Nombre:

Código: URY

iii. Escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción en que la solución (ii) es titulada con tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Escribir una ecuación iónica neta balanceada para la reacción en que el sólido  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se disuelve en HCl acuoso con KI en una atmósfera de Ar.

Nombre:

Código: URY

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

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

ii. Calcular el valor de  $\delta$  para las muestras de YBCO.

$\delta =$

Nombre:

Código: URY

PROBLEMA 5

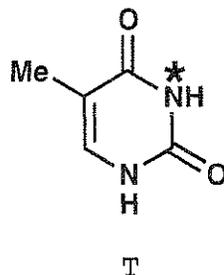
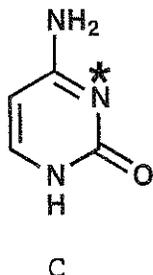
7.0 % del Total

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. Esta pregunta se centrará en las 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. Considere 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. **Seleccionar** (encerrando en un círculo) la base, C o T, que tiene el átomo N-3 más nucleofílico.



(i)	C	T
-----	---	---

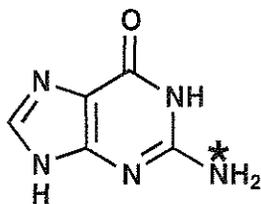
ii. Para justificar la respuesta, **escribir** dos estructuras resonantes adicionales a la que se ha dado para la molécula seleccionada. Indicar la carga formal de cada átomo en las estructuras resonantes que ha escrito (siempre que la carga formal sea diferente de cero).

(ii)
------

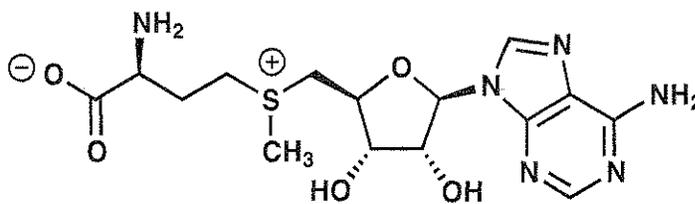
Nombre:

Código: URY

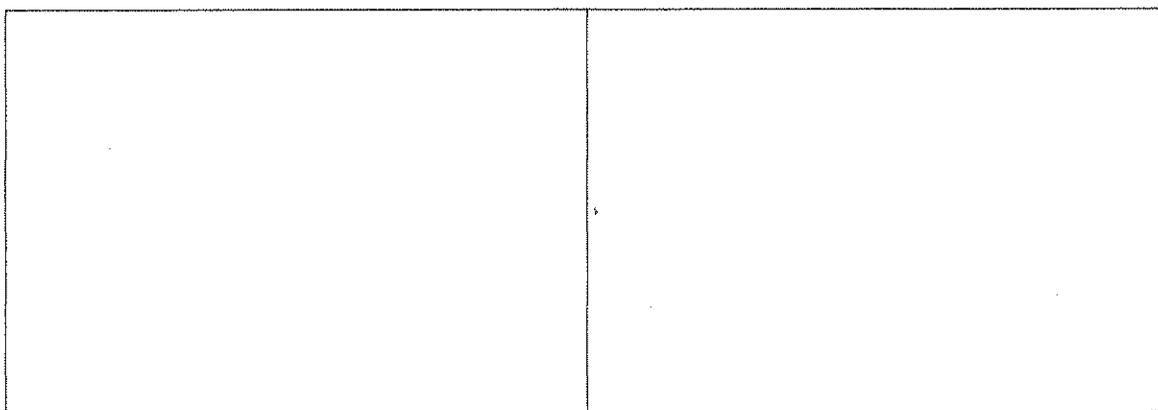
b. Una modificación común del ADN es la metilación de la guanina (G), en la posición indicada con un asterisco (\*), por la S-adenosil metionina (SAM). **Escribir** las estructuras de los dos productos de la reacción entre la guanina y SAM.



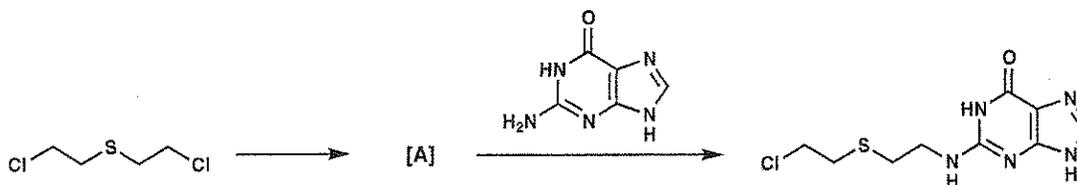
G



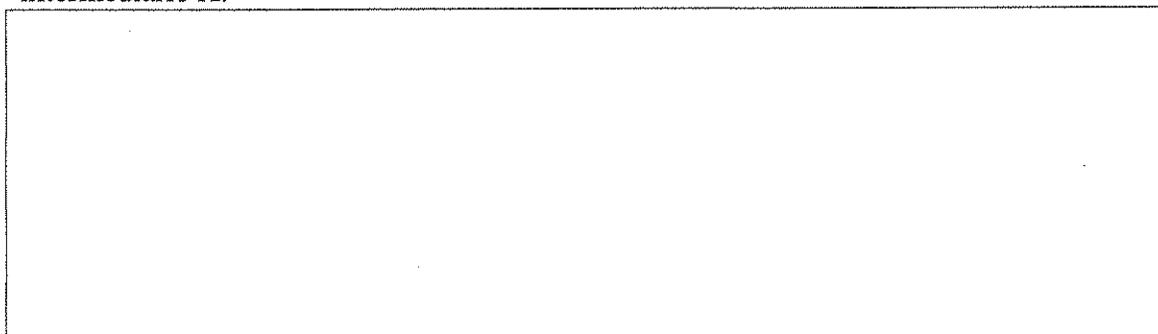
SAM



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 intermediario A, el cual alquila directamente el ADN para dar un producto de ácido nucleico que se muestra en la ecuación dada arriba. **Escribir** una estructura para el intermediario A.

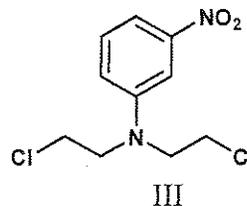
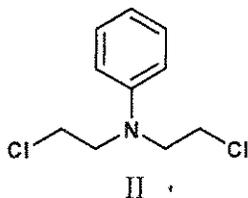
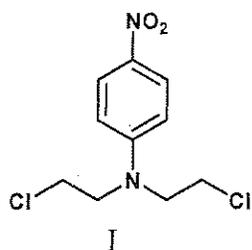


Nombre:

Código: URY

d. Las mostazas de nitrógeno reaccionan mediante una ruta análoga a la mostaza de azufre de la parte c. La reactividad del compuesto puede ser modificada dependiendo del tercer sustituyente en el átomo de nitrógeno. La reactividad de las mostazas de nitrógeno aumenta con un incremento en la nucleofilia del átomo de nitrógeno central. Para los siguientes grupos de mostazas de nitrógeno, **seleccionar** la mostaza más reactiva y la menos reactiva.

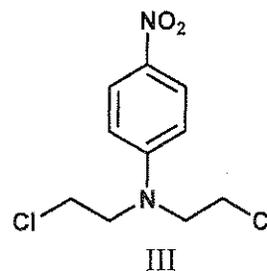
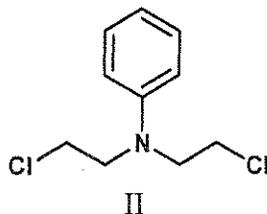
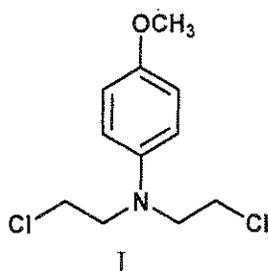
i.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

ii.



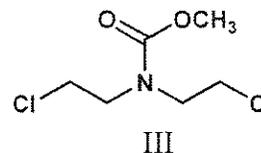
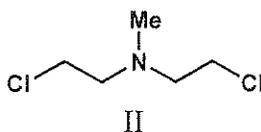
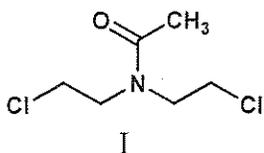
MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

Nombre:

Código: URY

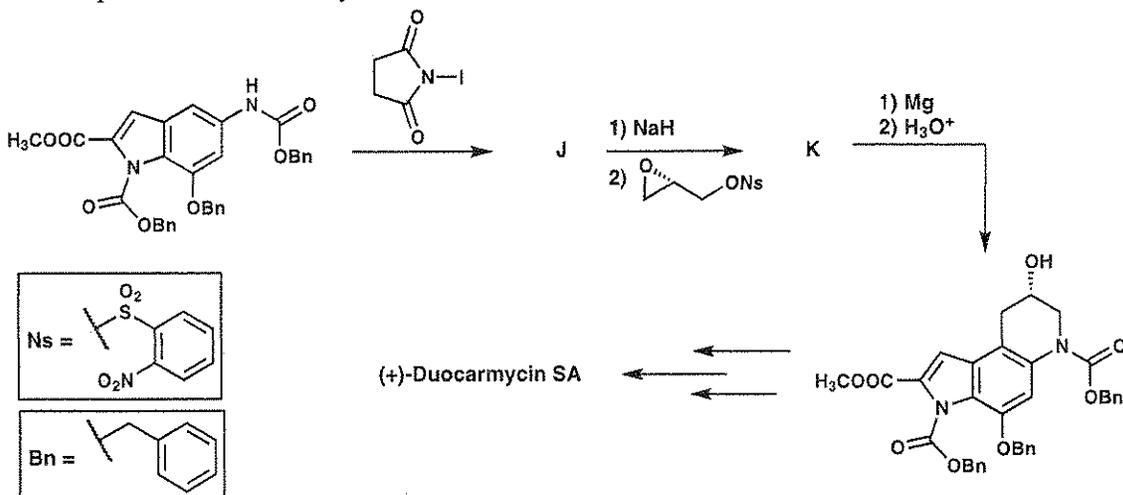
iii.



MÁS REACTIVA:

MENOS REACTIVA:

e. Algunos tipos de productos naturales actúan como agentes alquilantes del ADN y por ello, tienen el potencial para servir como terapia anticancerígena gracias a su actividad antitumoral. Una de estas clases de compuestos son las duocarmicinas. Abajo se muestran las etapas de una síntesis total asimétrica del producto natural. **Escribir** las estructuras de los compuestos aislables **J** y **K**.

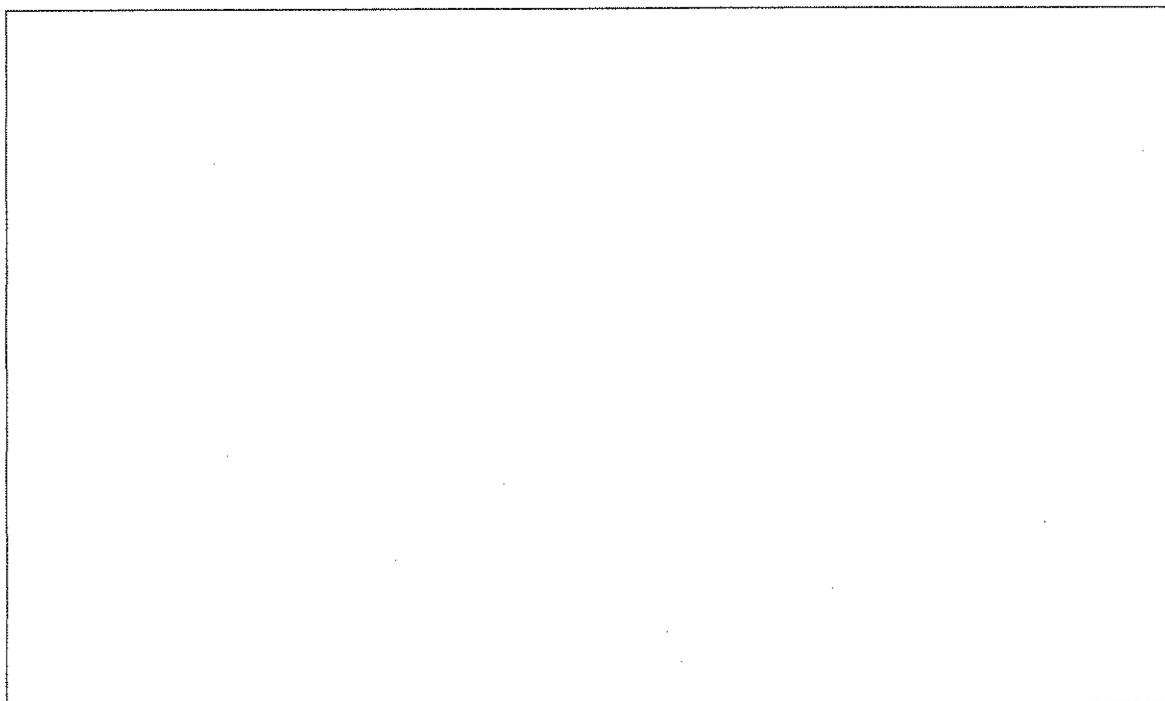
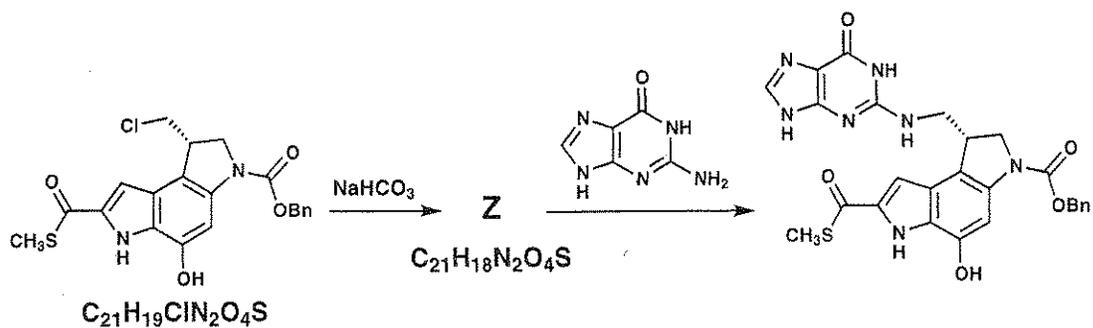


J	K
---	---

Nombre:

Código: URY

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



Nombre:

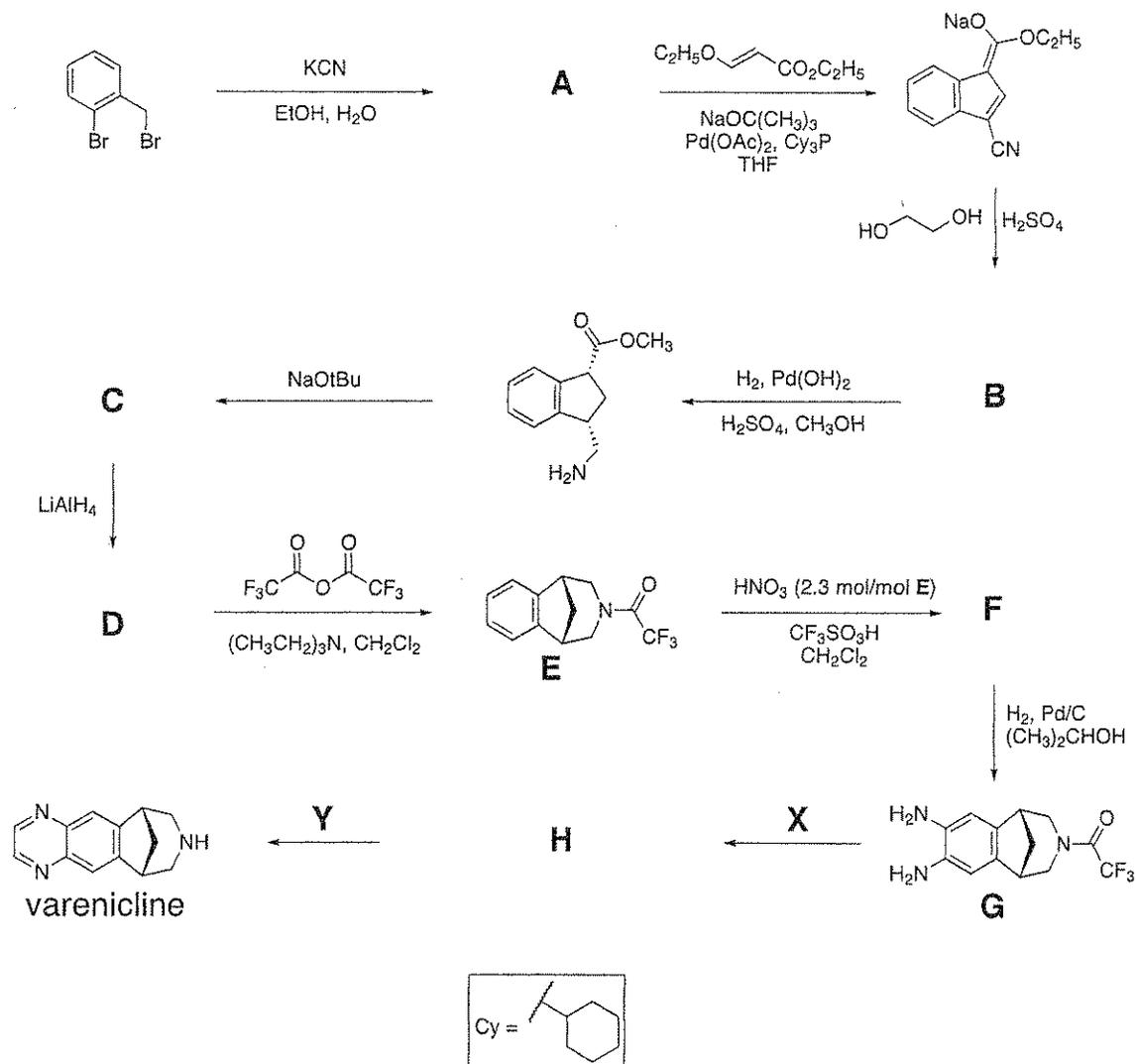
Código: URY

**PROBLEMA 6**

6.6 % del Total

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

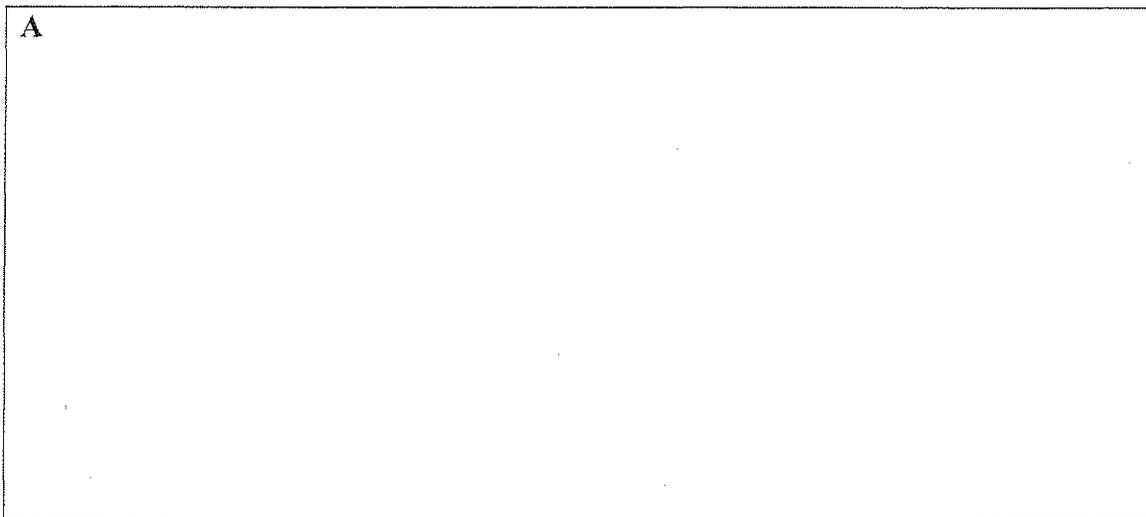
La vareniclina ha sido desarrollada como un tratamiento oral para la adicción al tabaco y puede ser sintetizada por la ruta presentada a continuación. Todos los compuestos indicados por la letra (A-H) no tienen carga, y son especies aislables.



Nombre:

Código: URY

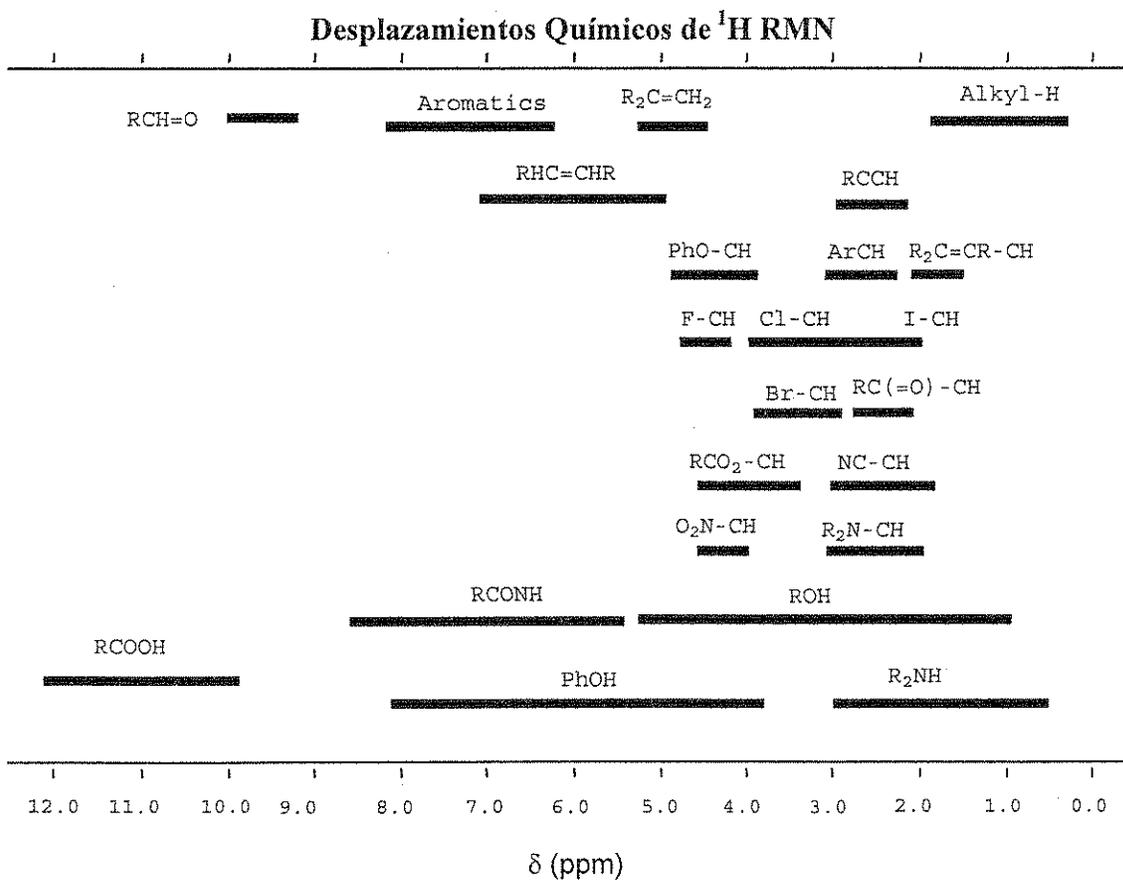
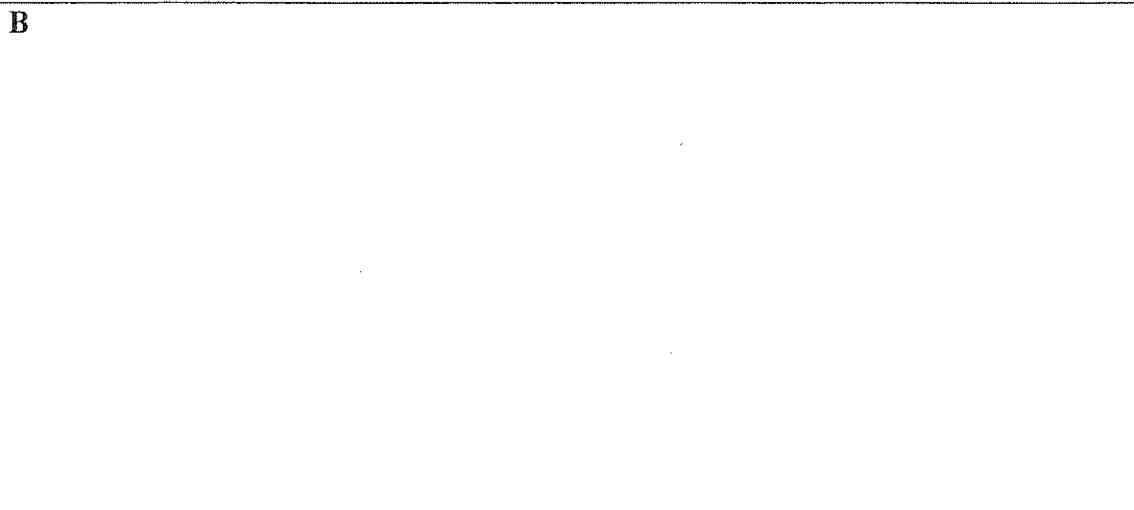
a. Sugerir una estructura para el compuesto A.



Nombre:

Código: URY

b. Sugerir una estructura para el compuesto **B** consistente con los siguientes datos del  $^1\text{H}$ -RMN:  $\delta$  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: URY

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

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Sugerir reactivos **X** y **Y** para convertir el compuesto **G** en *vareniclina* y mostrar el intermedio aislable **H** en esta ruta sintética.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

Nombre:

Código: URY

**PROBLEMA 7**

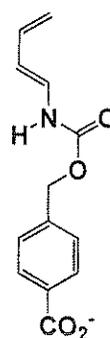
7.5 % del total

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

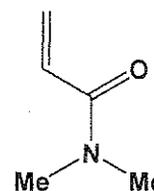
Una enzima artificial fue diseñada para unirse a las dos moléculas sustrato que se muestran abajo (diene y dienófilo) y catalizar la reacción de Diels-Alder entre ellas.

a. Hay ocho productos potenciales de la reacción de Diels-Alder entre estas moléculas en ausencia de enzima.

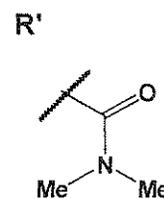
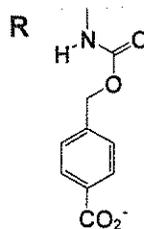
i. Dibujar en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **regioisómeros** entre sí. Para mostrar la estereoquímica de los productos en los dibujos, utilizar cuñas (( $\text{---}$ ) y ( $\text{.....}$ )). Para representar los sustituyentes de las moléculas que no están involucradas directamente en la reacción utilizar **R** y **R'** como se muestra abajo.



diene



dienophile



--	--

Nombre:

Código: URY

ii. Dibujar en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **enantiómeros** entre sí. Utilizar cuñas (( **—**) y ( **.....**)) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R'** como en la parte (i).

--	--

iii. Dibujar en los recuadros de abajo las estructuras de dos **cualesquiera** de los productos potenciales que sean **diasterómeros** entre sí. Utilizar cuñas (( **—**) y ( **.....**)) para mostrar la estereoquímica de cada producto. Utilizar **R** y **R'** como en la parte (i).

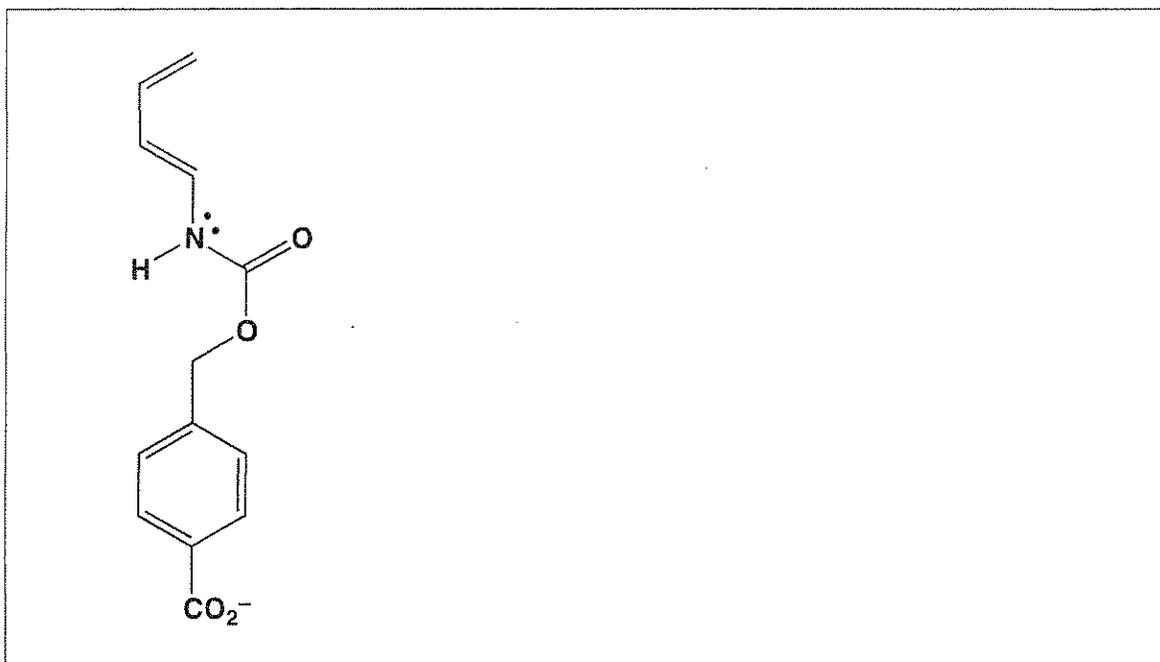
--	--

Nombre:

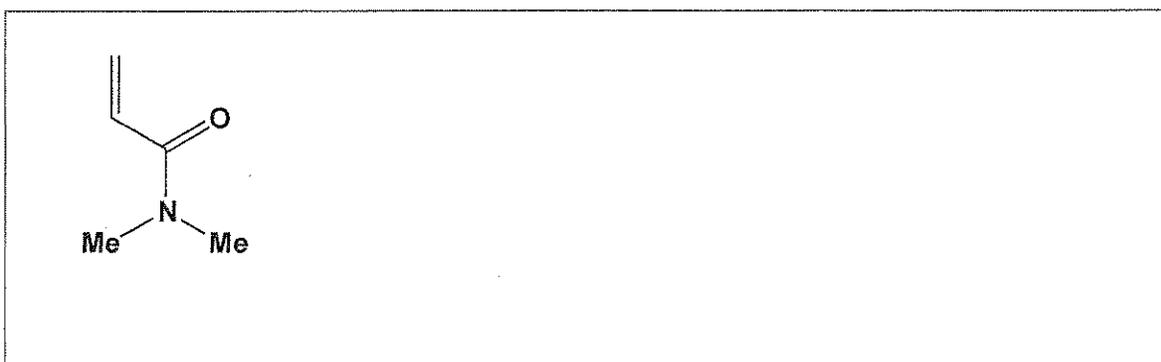
Código: URY

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 de la parte a son dadas abajo.

i. Marcar con un círculo el átomo de carbono en el dieno que tiene la densidad electrónica incrementada y que por lo tanto puede actuar como el dador de electrones durante la reacción. Dibujar en el recuadro una estructura resonante del dieno para justificar su respuesta. Indicar en la estructura resonante que dibujó, todas las cargas formales en los átomos (siempre que la carga formal sea diferente de cero).



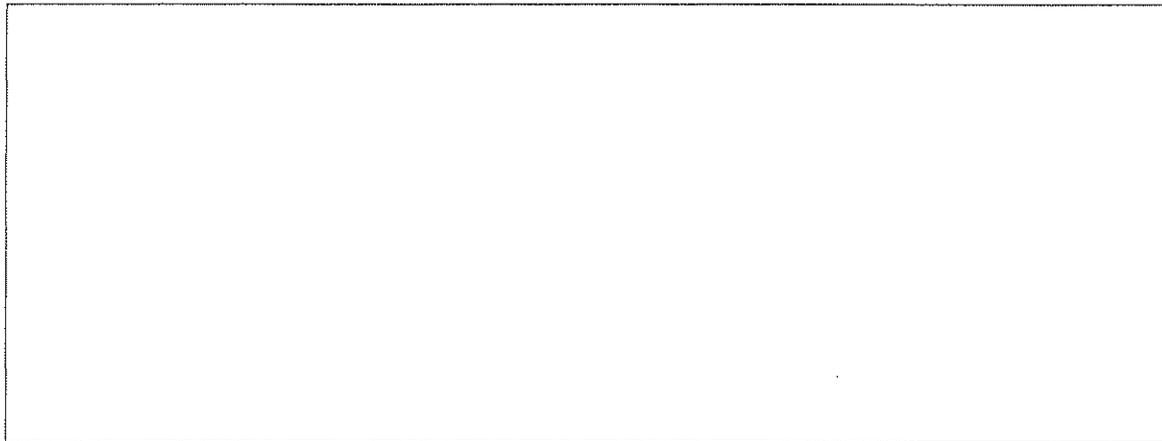
ii. Marcar con un círculo el átomo de carbono en el dienófilo que tiene la densidad electrónica disminuida y que por lo tanto puede actuar como el aceptor de electrones durante la reacción. Dibujar en el recuadro una estructura resonante del dienófilo para justificar su respuesta. Indicar en la estructura resonante que dibujó, todas las cargas formales en los átomos (siempre que la carga formal sea diferente de cero).



Nombre:

Código: URY

iii. Basándose en las asignaciones de las partes (i) y (ii), predecir 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.

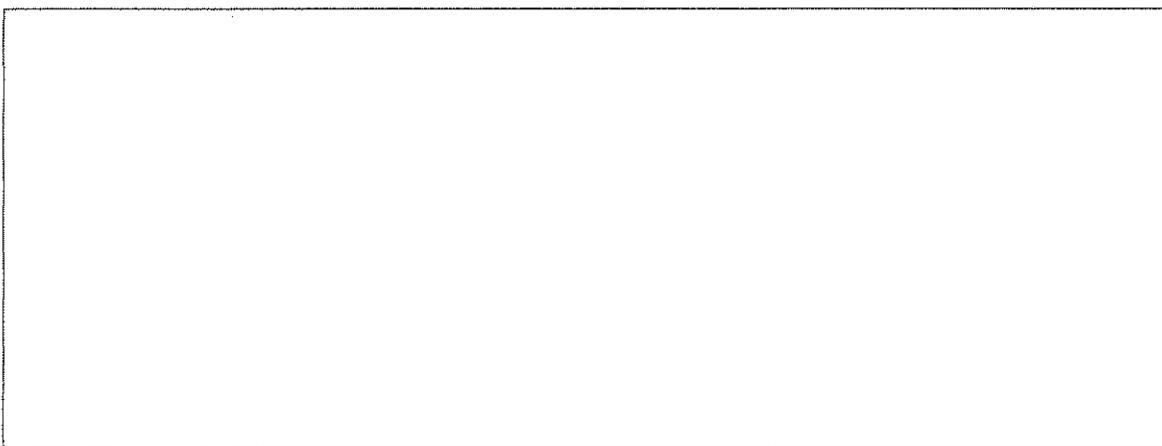
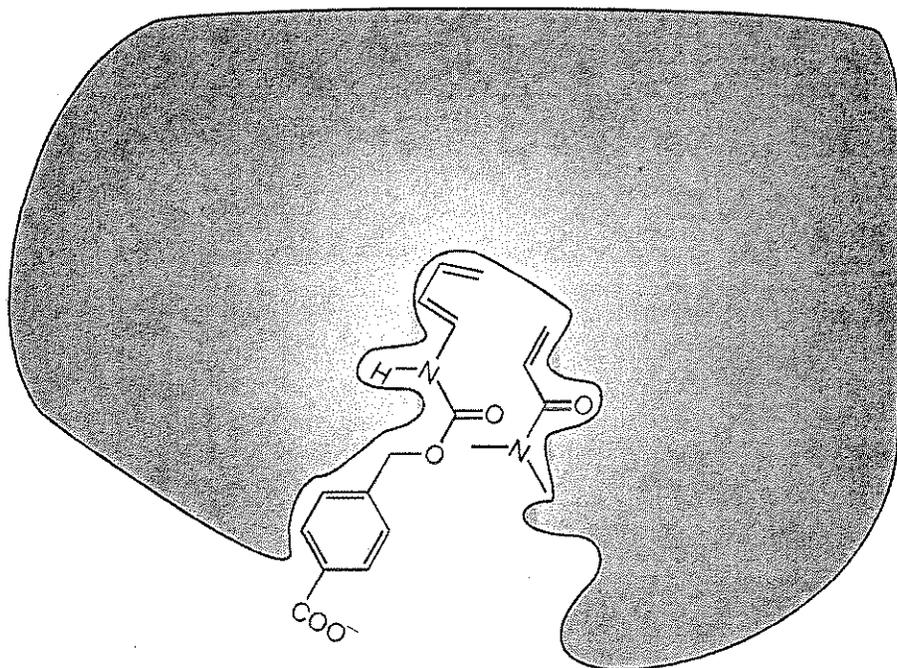


Nombre:

Código: URY

c. La figura abajo 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 para dar el producto. El área gris representa un corte a través 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** del plano del corte.

Dibujar en el recuadro de abajo la estructura del producto de la reacción catalizada por la enzima. Mostar en el dibujo la estereoquímica del producto usando **R** y **R'** tal como en la parte a.



Nombre:

Código: URY

d. Considere las siguientes afirmaciones sobre las enzimas (artificiales o naturales). Para cada afirmación indicar si la misma es Verdadera o Falsa (rodear con un círculo "Verdadero" o "Falso").

i. Las enzimas se unen más fuertemente al estado de transición que a los reactivos o 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 la reacción en comparación con la reacción no catalizada.

**Verdadero**

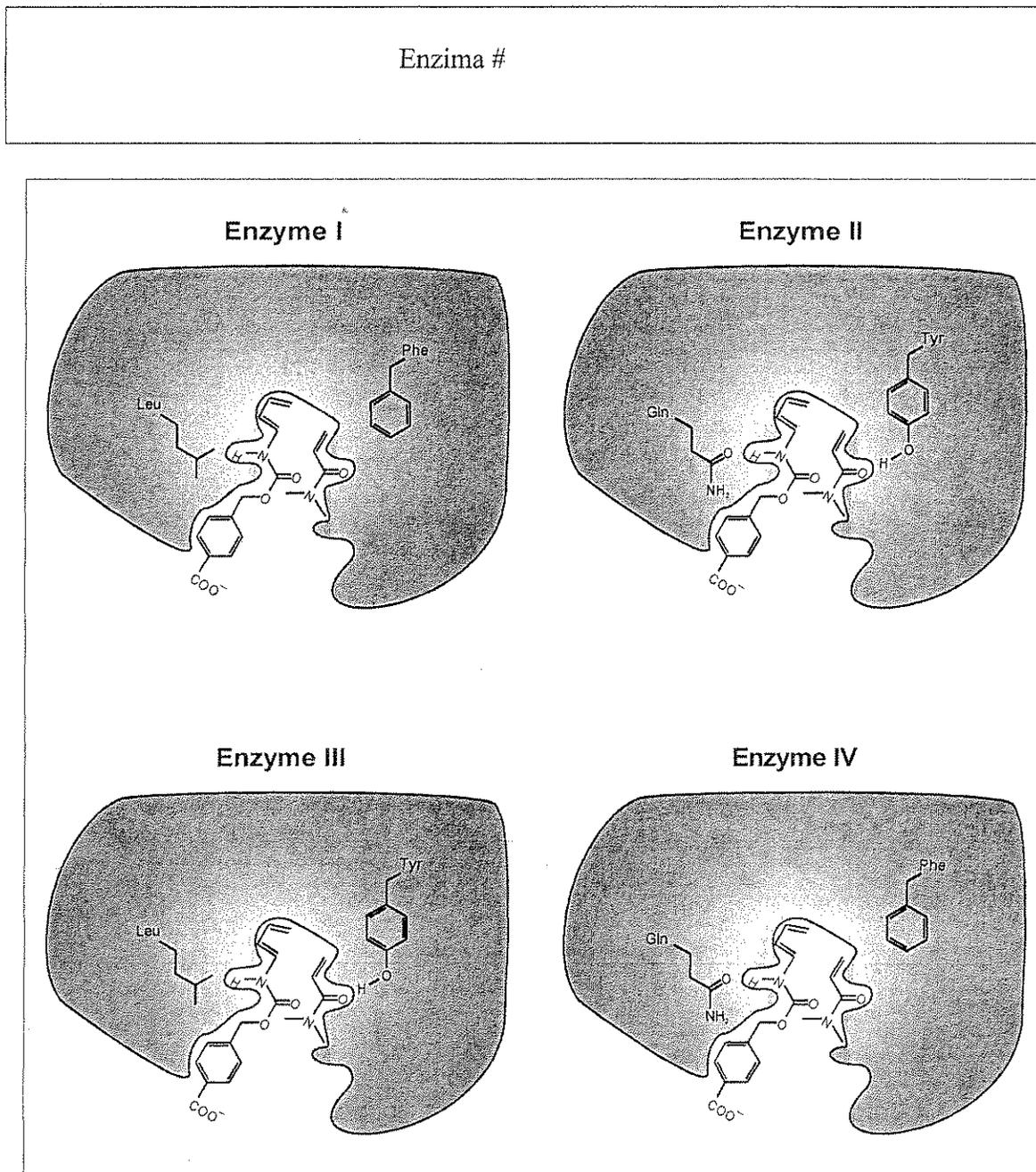
**Falso**

Nombre:

Código: URY

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

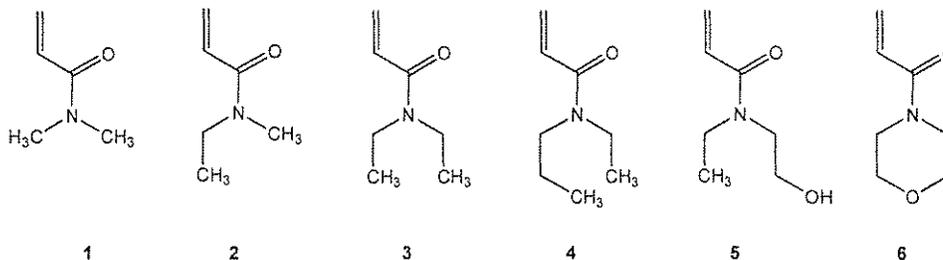
De estas cuatro enzimas, cuál de ella causaría el mayor aumento en la velocidad de reacción de Diels-Alder en comparación con la reacción sin catalizar?



Nombre:

Código: URY

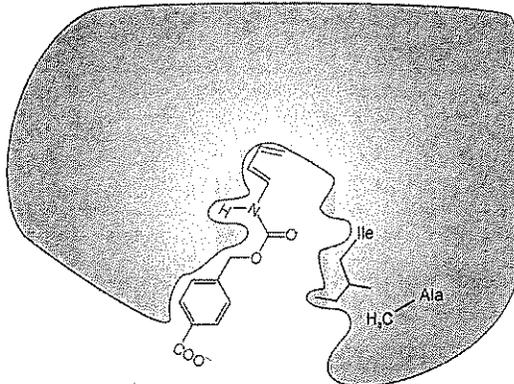
f. La especificidad por el sustrato de las enzimas artificiales V y VI (ver abajo) fue probada usando los dienófilos 1 – 6 mostrados abajo.



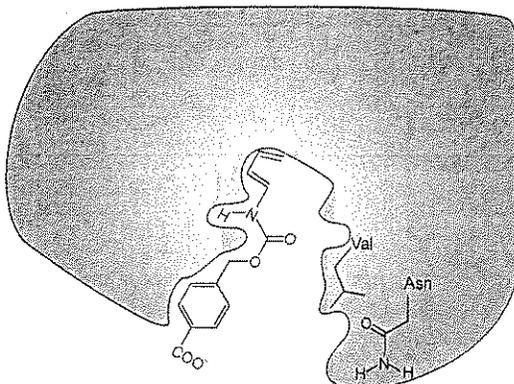
El dienófilo #1 reaccionó más rápidamente en la reacción catalizada por la **enzima artificial V** (ver abajo). Sin embargo, la **enzima artificial VI** catalizó la reacción más rápidamente con un dienófilo diferente. De los seis dienófilos mostrados arriba, cuál de ellos reaccionaría más rápidamente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

Dienófilo #
-------------

Enzyme V



Enzyme VI

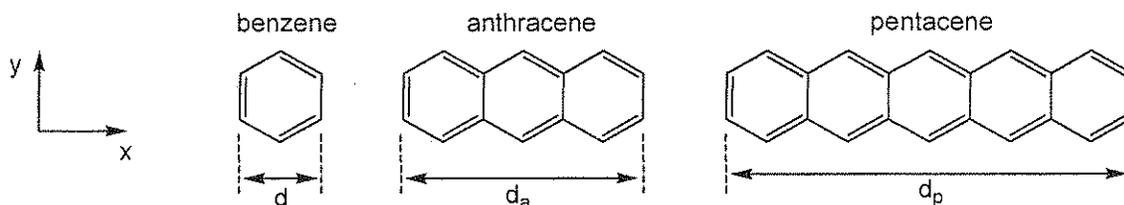


## PROBLEMA 8

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 componentes del medio interestelar. Este problema trata sobre los llamados PAHs lineales, es decir, aquellos formados por un solo anillo bencénico 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 del grado de deslocalización de la nube de electrones  $\pi$  en la molécula.



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

Para antraceno,  $d_a =$

Para pentaceno,  $d_p =$

b. Para simplificar el problema, asumir que los electrones  $\pi$  del benceno pueden modelarse como confinados en un cuadrado. Bajo esta aproximación, los electrones  $\pi$  conjugados de los PAHs pueden considerarse como partículas libres en una caja rectangular en 2 dimensiones, en el plano  $x$ - $y$ .

Para electrones en una caja bidimensional en los ejes  $x$  e  $y$ , los estados de energía cuantizados para los electrones están dados por

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

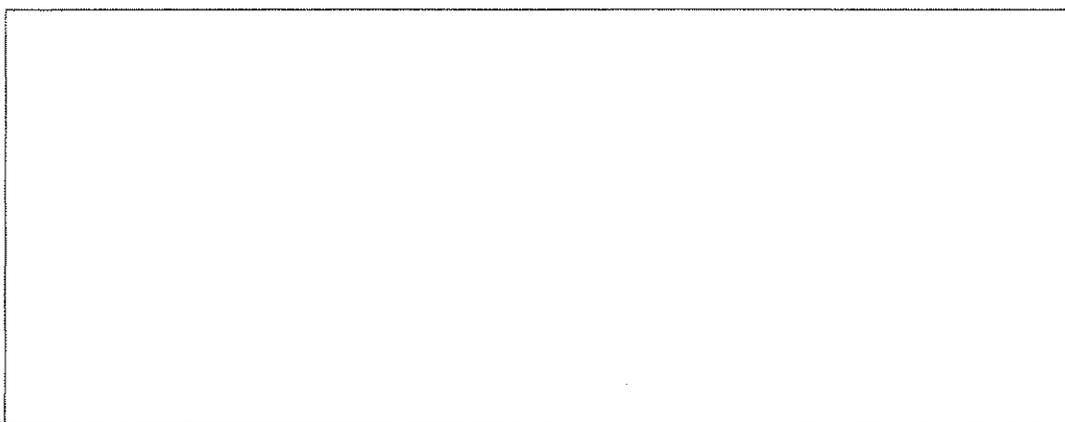
Nombre:

Código: URY

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  $\infty$ ,  $h$  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, considerar a los electrones  $\pi$  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, asumir que tanto el largo ( $x$ ) como el ancho ( $y$ ) en la unidad de benceno valen ambos  $d$ . Deducir 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 presentado 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  $\pi$  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:

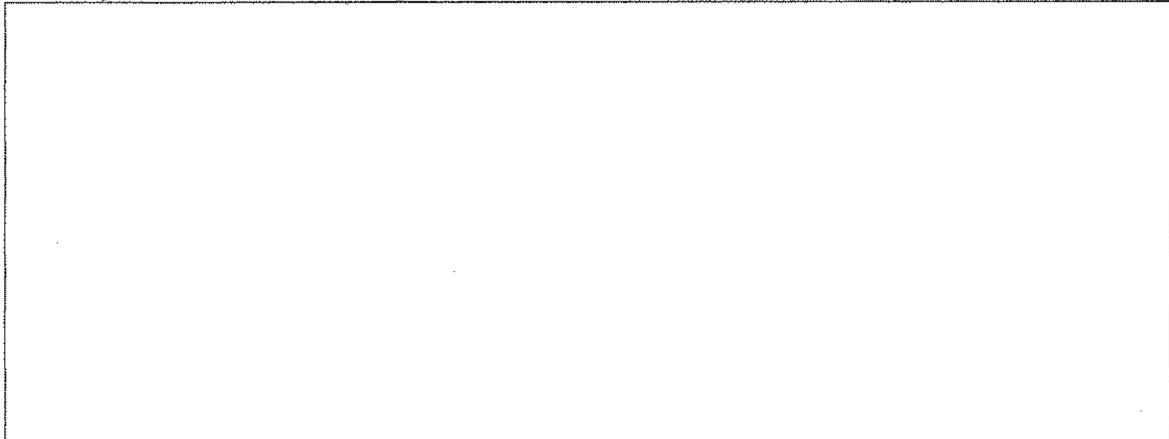
Código: URY

El diagrama de niveles de energía para el antraceno se presenta a continuación. Tener en cuenta que algunos niveles pueden tener la misma energía. Llenar el diagrama de niveles de energía con el número correcto de flechas hacia arriba y hacia abajo para representar a los electrones  $\pi$  en el antraceno. Además, completar los espacios entre paréntesis en dicho diagrama, los cuales corresponden a los números cuánticos  $(n_x, n_y)$ . Entonces, completar 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. Utilizar este modelo para crear un diagrama de niveles de energía para el benceno y completar los niveles de energía pertinentes con electrones. Incluir los niveles de energía ocupados y el nivel de energía más bajo desocupado. Identificar cada nivel de energía en el diagrama con los correspondientes  $n_x, n_y$ . No suponer que el modelo de la partícula en una caja cuadrada utilizado aquí da los mismos niveles de energía que otros modelos.



Nombre:

Código: URY

iv. Generalmente, la reactividad de los PAHs está relacionada en forma inversa con la diferencia de energía  $\Delta E$  entre el nivel de energía más alto ocupado por electrones  $\pi$  y el nivel de energía más bajo desocupado. Calcular la diferencia de energía  $\Delta E$  (en Joules) entre el nivel de energía más alto ocupado y el nivel de energía más bajo desocupado para benceno, antraceno y pentaceno. Utilizar los resultados de los ítems ii) y iii) para antraceno y pentaceno, respectivamente. En caso que no se hayan podido resolver esos ítems, utilizar (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).

$\Delta E$  para benceno:

$\Delta E$  para antraceno:

$\Delta E$  para pentaceno:

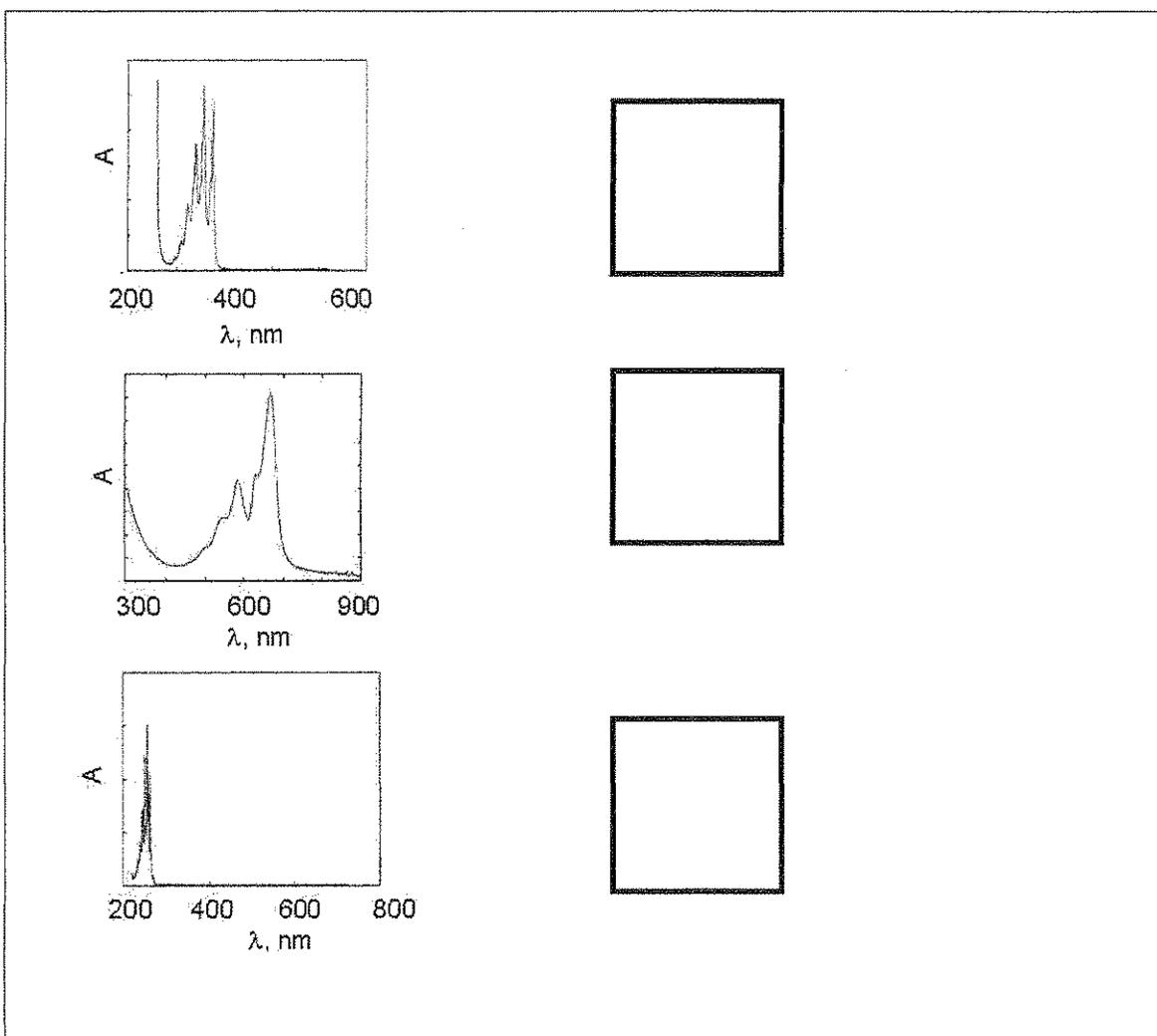
Nombre:

Código: URY

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

Menos reactivo -----> Más reactivo

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

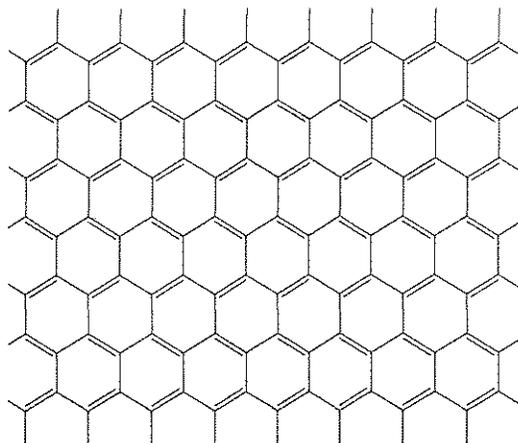


c. El grafeno corresponde a una lámina de átomos de carbono, organizados en un patrón en dos dimensiones tipo “panal de abejas”. Puede ser considerado como un caso extremo de un hidrocarburo poliaromático con esencialmente un largo infinito en las dos dimensiones. Andrei Geim y Konstantin Novoselov fueron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

Nombre:

Código: URY

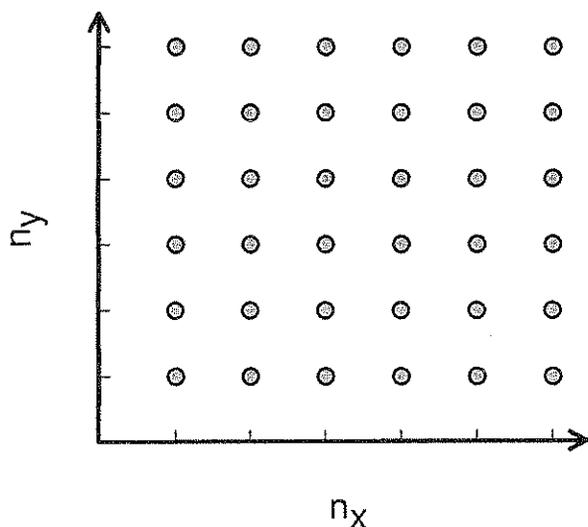
Considerar una lámina de grafeno con dimensiones planas de  $L_x = 25 \text{ nm}$  y  $L_y = 25 \text{ nm}$ . Una sección de esa lámina es presentada a continuación.



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

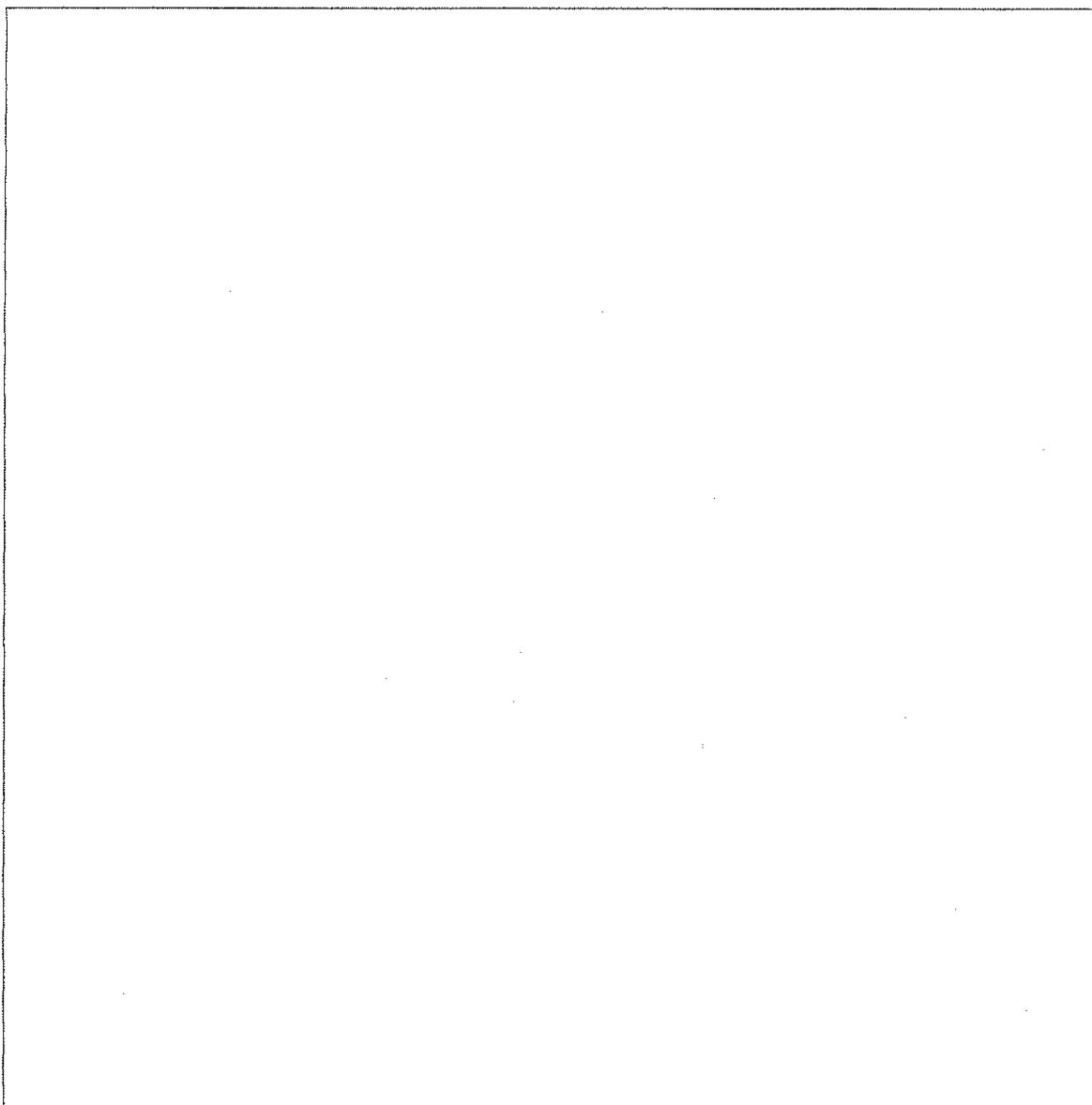
ii. Se puede considerar a los electrones  $\pi$  en el grafeno como electrones libres en una caja bidimensional.

En sistemas que contienen un número grande de electrones, no existe un único nivel de energía más alto ocupado. En cambio, hay muchos estados de aproximadamente la misma energía, y por encima de ellos los restantes están vacíos. Esos estados más altos ocupados determinan el llamado nivel de Fermi. El nivel de Fermi en el grafeno consiste en combinaciones múltiples de los números cuánticos  $n_x$  y  $n_y$ . Determinar la energía del nivel de Fermi para una lámina cuadrada de grafeno de 25 nm x 25 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 una grilla bidimensional (como se muestra a continuación) y considerar cómo los niveles de energía son llenados con pares de electrones. Para el número de electrones utilizar el resultado del ítem (i). Si no tienes ese resultado, se puede emplear un valor de 1000 (el cual puede tratarse de un valor no real).



Nombre:

Código: URY



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

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