



# XXVI OLIMPIADA IBEROAMERICANA DE QUÍMICA

México, del 22 al 29 de octubre de 2022

Examen teórico

<b>Nombre:</b>	<b>Código de país:</b>
----------------	------------------------

## Instrucciones generales para el Examen Teórico

1. Este examen **teórico** contiene **33 páginas** para **6** problemas teóricos. Hay una Tabla Periódica de los Elementos en la última página de este cuaderno. No separe las páginas. Durante el examen puede utilizar el reverso del cuaderno como borrador.
2. Este examen teórico tiene una duración de 4.5 horas.
3. Inicie la prueba cuando se dé la señal de empezar.
4. Todas las respuestas deben escribirse con bolígrafo (**nunca con lápiz**).
5. **Escriba su nombre y código de identificación en la cabecera de la primera hoja del cuaderno de respuestas y también en el inicio de cada problema.**
6. Debe usar solamente el material que se le ha suministrado y su calculadora no programable.
7. Debe escribir todas las respuestas en los espacios destinados para ello en los recuadros del cuaderno de respuestas. **Todo lo que escriba fuera de los recuadros del cuaderno de respuestas o en las páginas del cuaderno de preguntas, no será evaluado.**
8. Escriba los cálculos relevantes en los recuadros apropiados, cuando sea necesario. La puntuación total sólo se dará a las respuestas correctas cuando se muestren los cálculos.
9. Se dará un aviso 30 minutos antes de finalizar el tiempo previsto para la prueba.
10. Cuando escuche la señal de fin de la prueba deberá parar de trabajar inmediatamente, porque el problema que esté resolviendo puede ser anulado.
11. Al concluir el examen, debe entregar todas las hojas al supervisor del examen.
12. No está autorizado a salir del aula de examen sin permiso. Si precisa alguna asistencia (calculadora rota, sanitario entre otros), levante la mano y espere a ser atendido.
13. **Es esencial que entregue el enunciado del examen con su nombre y código y asegúrese que todas las páginas estén rotuladas.**
14. **Todos tus cálculos deberán estar claramente anotados en los recuadros correspondientes. Las respuestas correctas que no estén apoyadas por los cálculos correspondientes no tendrán validez y no obtendrás puntos por ellas.**

## Constantes y ecuaciones

### Constantes

Constante general del estado gaseoso

$$\begin{aligned}R &= 8.314 \text{ J}/(\text{mol K}) \\ &= 0.0821 \text{ atm L}/(\text{mol K}) \\ &= 0.08314 \text{ bar L}/(\text{mol K}) \\ &= 1.987 \text{ cal}/(\text{mol K})\end{aligned}$$

Constante de Avogadro

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ especies/mol}$$

Carga de un electrón

$$q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Constante de Faraday

$$F = qN_A = 96472 \text{ C/mol.}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

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

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

### Ecuaciones

Ecuación de conversión de temperatura de Celsius a Kelvin

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Ecuación de Nernst (a 298.15 K):

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$E$  = potencial de equilibrio.

$E^{\circ}$  = potencial de equilibrio en condiciones estándar.

$n$  = número de electrones intercambiados en la reacción

[Ox] = concentración de oxidante en mol/L

[Red] = concentración de reductor en mol/L

Ley del gas ideal:

$$PV = nRT$$

$P$  = presión

$V$  = Volumen

$n$  = cantidad de sustancia, en mol

$T$  = temperatura absoluta

$$\text{Pendiente de una recta: } m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

### Problema 1. El gas natural y otros hidrocarburos

10 % del Total									
PREGUNTA	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	TOTAL
PUNTOS	2	3	4	2	3	6	2	3	25
Puntaje									

**NOTA: Para mayor facilidad en tus cálculos considera que las masas molares de los elementos son, en g/mol: H = 1.0; C = 12.0; O = 16.0; S = 32.0, y que todos los gases se comportan idealmente.**

México es un país con grandes yacimientos de gas natural en estados como Veracruz, Tabasco y Campeche. El gas natural es principalmente metano (CH<sub>4</sub>) pero puede contener hasta un 20% en volumen de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) y de otros compuestos en función del lugar dónde se obtiene.

1.1 Si un gas natural obtenido en Veracruz contiene metano (80% volumen) y el resto es solamente etano, calcula el % en masa de metano en esta mezcla:

Cálculos:

Si se toma como base de cálculo 100 moles, 80 moles de metano son:

80 mol x 16 g/mol = 1280 g

20 moles de etano son: 20 x 30 g/mol = 600 g

Total masa = 1880 g    % en masa metano  $1280 \times 100 / 1880 = 68.08$  % en masa

% en masa de metano: \_\_\_\_\_ **68.08 % en masa** \_

1.2 Si un kilogramo del gas natural indicado en el inciso anterior se quema en presencia de oxígeno y se convierte en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, calcula la cantidad de O<sub>2</sub> en moles, requeridos para este proceso. Toma en cuenta que se añade un 14% en exceso del oxígeno requerido para asegurar que la eficiencia de conversión sea del 100%. Escribe también las ecuaciones balanceadas que apoyen tus cálculos.

(Si no pudiste calcular el % en masa de metano en la mezcla, para este inciso considera que el % en masa es de 50%)

Cálculos:

680.8 g de metano son 42.55 moles de metano

319.2 g de etano son 10.64 moles de etano

De acuerdo con las reacciones de combustión

CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O    se requieren 42.55 x 2 = 85.1 moles de O<sub>2</sub>

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + 3.5 O<sub>2</sub> → 2 CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O    requieren 10.64 x 3.5 = 37.24 moles de O<sub>2</sub>

Total = 122.34 moles de O<sub>2</sub>    tomando en cuenta el exceso : **139.46**

Si el estudiante usa el 50%  
 500 g de metano son 31.25 moles de metano  
 500 g de etano son 16.66 moles de etano  
 De acuerdo con las reacciones de combustión  
 $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  se requieren  $31.25 \times 2 = 62.5$  moles de  $\text{O}_2$   
 $\text{C}_2\text{H}_6 + 3.5 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  requieren  $16.66 \times 3.5 = 58.31$  moles de  $\text{O}_2$   
 Total = 120.81 moles de  $\text{O}_2$  tomando en cuenta el exceso: 137.72 mol

Cantidad de  $\text{O}_2$  requeridas en mol: 139.46 mol

(se penaliza con un punto si no considera el exceso)

1.3 Se tiene una masa de 1.0934 kg de un gas natural obtenido en Tabasco, que solamente contiene metano y etano y consideramos que se comporta idealmente. Esta mezcla ocupa un volumen de 2022 litros, a una presión de 0.77 bar (la presión atmosférica en la Cd. de México) y una temperatura de 25 °C. Calcula la fracción mol de metano en este gas natural.

Cálculos:

$$n = 0.77 \times 2022 / 0.08314 \times 298 = 62.84 \text{ moles totales} = x \text{ moles metano} + y \text{ moles etano}$$

$$x \text{ moles metano (16 g/mol)} + y \text{ moles etano (30 g/mol)} = 1093.4 \text{ g}$$

$$x = 62.84 - y$$

$$(62.84 - y)(16) + y(30) = 1093.4 \quad 1005.44 - 16y + 30y = 1093.4$$

$$14y = 1093.4 - 1005.44 = 88 \quad y = 6.28 \text{ moles} \quad x = 56.56$$

$$\text{Fracción mol de metano} = 56.56 / 62.84 = 0.90$$

Fracción mol de metano = 0.90

1.4 En muchas situaciones reales, la combustión de un hidrocarburo no es completa debido a una deficiencia de  $\text{O}_2$  presente en el proceso; esto ocasiona que se produzca, además de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , una cierta cantidad de monóxido de carbono  $\text{CO}$ , un gas muy tóxico. Si al quemarse un mol de butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) se obtiene la misma cantidad en moles de  $\text{CO}$  y de  $\text{CO}_2$ , además del agua, calcula la cantidad en moles de  $\text{O}_2$  que se consumió en este proceso:



Moles de  $\text{O}_2$ : 5.5

1.5 Muchos hidrocarburos contienen compuestos de azufre, principalmente sulfuro de hidrógeno, como impurezas. Si este azufre no es eliminado, durante la combustión se producen óxidos de azufre, principalmente  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . En un experimento, se quema una cierta cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de oxígeno. Al analizar los productos resultantes se encuentra que están presentes los dos compuestos de azufre y 5.40 gramos de agua. Se determina que se han producido el doble de moles de  $\text{SO}_3$  que de  $\text{SO}_2$ . Calcula:

- a) ¿Qué masa en gramos se ha obtenido de  $\text{SO}_3$ ?
- b) ¿Qué masa en gramos de  $\text{O}_2$  se consume en este proceso?



Si se forman 5.4 g de agua esto equivale a 0.3 moles de agua por lo que ha reaccionado 0.3 mol de  $\text{H}_2\text{S}$  y entonces se han producido 0.2 moles de  $\text{SO}_3$  que son = 16 g.

- a) Gramos obtenidos de  $\text{SO}_3$  = 16
- b) Gramos consumidos de  $\text{O}_2$  = 17.6

(1.5 ptos por cada respuesta correcta)

1.6 Una de las principales fuentes de contaminación proviene de la combustión de la gasolina utilizada en los automotores. La gasolina es una mezcla de varios hidrocarburos que, para este problema, supondremos que es una mezcla que contiene solamente un mol de heptano por cada 20 moles de isooctano (2,2,4-trimetilpentano).

Si se quema completamente 1.0 kg de una muestra muy contaminada de esta gasolina, que contiene un 5.0 % en masa de sulfuro de hidrógeno, calcula:

- a) ¿Cuántos gramos de heptano había en la muestra de esta gasolina contaminada?
- b) ¿Qué cantidad de  $\text{O}_2$  en moles, se consumen en la combustión si los productos obtenidos son  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y cantidades iguales en moles de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ?
- c) ¿Qué masa en gramos de agua se obtienen en esta combustión?

Cálculos:

En 1.0 kg hay 50 g de  $\text{H}_2\text{S}$  y el resto es de la mezcla heptano/isooctano.  
Por la relación de 1 a 20 moles, son aproximadamente 40 g de heptano y 910 g de isooctano.

Con base en las tres ecuaciones balanceadas se determina que:  
Un mol de isooctano reacciona con 12.5 moles de  $\text{O}_2$  y produce 9 moles de agua.  
Un mol de heptano reacciona con 11 moles de  $\text{O}_2$  y produce 8 moles de agua.

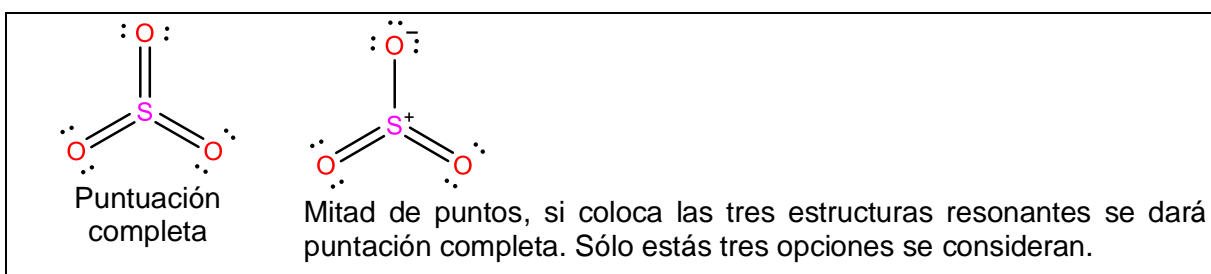
2 moles de H<sub>2</sub>S requieren 3.5 moles de O<sub>2</sub> y producen 2 moles de agua.

Tomando en cuenta las moles presentes en el kg de muestra, se requieren 106.72 moles de O<sub>2</sub> y se producen unas 76.5 moles de agua que son 1377.0 g

- a) 40 g de heptano
- b) 106.7 moles de O<sub>2</sub>
- c) 1377 g de agua.

(2 puntos por cada respuesta correcta)

1.7 Representa la estructura de Lewis del SO<sub>3</sub>:



1.8 En el fondo de los mares hay grandes cantidades de metano combinado con agua para formar unos compuestos llamados clatratos cuya fórmula general es CH<sub>4</sub>•nH<sub>2</sub>O y que también pueden llamarse hidratos de metano. El coeficiente “n” no es necesariamente un número entero.

Considera que 140.00 g de un hidrato de metano con una cierta composición que es constante, se descompone y libera una cierta cantidad de metano. Suponiendo comportamiento ideal, si la temperatura es de 5 °C y la presión es de 2.00 bar, se liberan 14.00 litros de metano. Calcula el valor de “n” en la fórmula de este clatrato y **escribe tu respuesta con dos cifras decimales**:

Cálculos:

Las moles de metano en 14.00 litros en estas condiciones son

$$n = 2 \text{ bar} \times 14 \text{ L} / 278.15 \times 0.08314 \text{ bar L} / \text{mol K} = 1.21 \text{ moles}$$

La cantidad de agua en el clatrato  $n = (140 \text{ g} - 1.21 \times 16) / 18 = 6.70 \text{ moles}$

La relación es  $6.70 / 1.21 = 5.54$

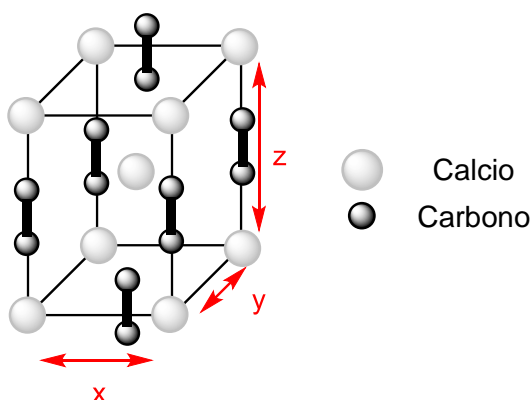
**El valor de n es 5.54**

**(un punto menos si anota más o menos de dos cifras decimales )**

## Problema 2. Compuestos inorgánicos

12 % del Total									
PREGUNTA	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	TOTAL
PUNTOS	2	6	6	10	5	6	6	4	45
Puntaje									

El carburo de calcio ( $\text{CaC}_2$ ) es un compuesto muy versátil en la industria química, ya que es un precursor de otros compuestos químicos de alta relevancia industrial (como la generación de acetileno y cianamida). El carburo de calcio ( $M = 64.1 \text{ g/mol}$ ) es un compuesto iónico que cristaliza en una estructura de tipo tetragonal, donde los aniones carburo son paralelos entre sí y el calcio se encuentra en las esquinas y el centro de la celda unitaria, como se muestra en el siguiente esquema.



2.1 Del esquema que se muestra, ¿Cuántas veces se repite la fórmula del carburo de calcio en la celda unitaria?

En el esquema se observa que hay un ion calcio por cada esquina y uno en el centro de la celda por lo que:

$$\text{Ca}^{2+} = 8(1/8) + 1 = 2$$

En el caso del ion carburo, se encuentran uno en cada uno de los lados de la celda y además la mitad de cada ion en dos de las caras, por lo que:

$$\text{C}_2^{2-} = 4(1/4) + 2(1/2) = 2$$

$$Z = 2$$

2.2 La densidad del carburo de calcio es  $2.20 \text{ g cm}^{-3}$  y los valores de  $x$  e  $y$  son  $3.88 \text{ \AA}$ . Calcula el valor de  $z$  en  $\text{\AA}$  y con dos decimales después del punto.

A partir de la densidad calculamos el volumen de la celda, con la cantidad de iones en la celda y la masa molar, con eso tenemos:

$$V_{\text{celda}} = \frac{ZM}{\rho N_A} = \frac{(2 \text{ iones})(0.0641 \text{ kg/mol})}{(2200 \text{ kg/m}^3)(6.022 \times 10^{23} \text{ iones/mol})} = 9.677 \times 10^{-29} \text{ m}^3 = 96.77 \text{ \AA}^3$$



Con el volumen de la celda y las dimensiones que se proporcionan podemos calcular el parámetro de red que no se proporciona, tal como se muestra:

$$V_{\text{celda}} = xyz; \quad z = \frac{V_{\text{celda}}}{xy} = \frac{96.77 \text{ \AA}^3}{(3.88 \text{ \AA})(3.88 \text{ \AA})} = 6.43 \text{ \AA}$$

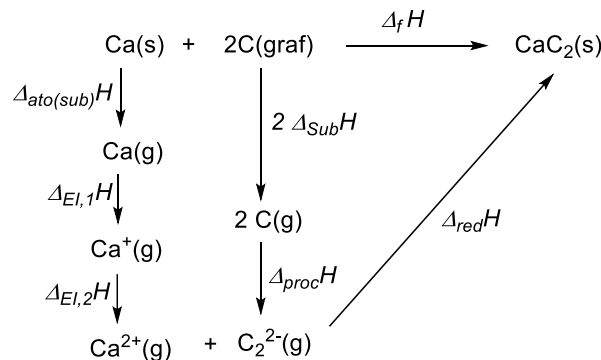
Evitar doble penalización se utiliza Z del cálculo anterior

En la siguiente tabla se muestran los valores de la entalpía de formación y energía de red del carburo de calcio.

Entalpía de la primera energía de ionización del calcio: $\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta_{EI1}H_{\text{Ca}}^0$	589.7 kJ/mol
Entalpía de la segunda energía de ionización del calcio $\text{Ca}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$	$\Delta_{EI2}H_{\text{Ca}}^0$	1145.0 kJ/mol
Entalpía de atomización (sublimación) del calcio $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca(g)}$	$\Delta_{\text{at(sub)}}H_{\text{C}}^0$	178.0 kJ/mol
Entalpía de sublimación del grafito $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca(g)}$	$\Delta_{\text{sub}}H_{\text{C}}^0$	720.0 kJ/mol
Entalpía de formación del $\text{CaC}_2(\text{s})$ $\text{Ca(s)} + 2 \text{C(graf)} \rightarrow \text{CaC}_2(\text{s})$	$\Delta_f H_{\text{CaC}_2}^0$	-59.0 kJ/mol
Entalpía de red del $\text{CaC}_2(\text{s})$ $\text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{C}_2^{2-}(\text{graf}) \rightarrow \text{CaC}_2(\text{s})$	$\Delta_{\text{red}}H_{\text{CaC}_2}^0$	-2911.0 kJ/mol

2.3 Determina el valor de la entalpía en kJ/mol para el proceso  $2\text{C}(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2^{2-}(\text{g})$  a partir del ciclo de Born-Haber.

A partir de un ciclo termoquímico (Born-Haber) para la entalpía de red y la de formación del carburo de calcio se puede determinar el valor del proceso solicitado. Para esto se plantea el siguiente ciclo en donde el valor del cambio de entalpía del proceso queda:



$$\Delta_f H = \Delta_{\text{ato}}H_{\text{Ca}} + \Delta_{EI1}H_{\text{Ca}} + \Delta_{EI2}H_{\text{Ca}} + 2 \Delta_{\text{Sub}}H_{\text{C}} + \Delta_{\text{proc}}H + \Delta_{\text{red}}H_{\text{CaC}_2}$$

$$\Delta_{\text{proc}}H = \Delta_f H - \Delta_{\text{ato}}H_{\text{Ca}} - \Delta_{EI1}H_{\text{Ca}} - \Delta_{EI2}H_{\text{Ca}} - 2 \Delta_{\text{Sub}}H_{\text{C}} - \Delta_{\text{red}}H_{\text{CaC}_2}$$

Sustituyendo los valores tenemos

$$\Delta_{\text{proc}}H = [-59.0 - 178.0 - 589.7 - 1145.0 - 2(720) - (-2811.9)] \text{ kJ/mol} = -599.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{proc}}H = -599.8 \text{ kJ/mol}$$

Una forma de estimar el radio de algunos iones cuya medición en estado sólido no es sencilla es mediante la determinación del radio termoquímico. Esta estimación es muy útil para iones voluminosos y no esféricos, regularmente existen variaciones con el radio obtenido en un empaquetamiento pero la desviación no es muy grande. Para obtener el radio se utiliza la ecuación de Kapustinskii (la cual se muestra a continuación).

$$\Delta_{red}H = \frac{120\,200 \nu Z^+ Z^-}{r_- + r_+} \left(1 - \frac{34.5}{r_- + r_+}\right)$$

El valor obtenido para la energía de red de esta ecuación está en kJ/mol. El radio está en pm, el valor Z es la carga de los iones involucrados (aquí no se toma el valor absoluto) y  $\nu$  es el número de iones en la fórmula del compuesto químico.

2.4 Con la información de la tabla y el radio del ion  $\text{Ca}^{2+}$  (114 pm), calcula el radio termoquímico del anión **carburo** en pm.

Para determinar el valor del ion carburo se simplifica la ecuación de la siguiente forma

$$\Delta_{red}H = \frac{120\,200 \nu Z^+ Z^- (r_- + r_+) - 34.5120\,200 \nu Z^+ Z^-}{(r_- + r_+)^2}$$

Al despejar tenemos:

$$\Delta_{red}H(r_- + r_+)^2 = 120\,200 \nu Z^+ Z^- (r_- + r_+) - 34.5120\,200 \nu Z^+ Z^-$$

Lo que resulta en:

$$\Delta_{red}H(r_- + r_+)^2 - 120\,200 \nu Z^+ Z^- (r_- + r_+) + 34.5120\,200 \nu Z^+ Z^- = 0$$

Al sustituir los valores numéricos tenemos:

$$-2911(r_- + r_+)^2 - 120\,200(2)(2)(-2)(r_- + r_+) + 34.5(120\,200)(2)(2)(-2) = 0$$

$$-2911(r_- + r_+)^2 + 961600(r_- + r_+) - 33175200 = 0$$

$$(r_- + r_+) = \frac{-961600 + \sqrt{(961600)^2 - 4(-2911)(-33175200)}}{2(-2911)}$$

$$(r_- + r_+) = 291.1964186 \text{ pm}$$

$$r_- = (291.2 - 114) \text{ pm} = 177.2 \text{ pm}$$

El hierro es un metal importante tanto a nivel industrial como biológico, ya que está presente en diferentes proteínas y es importante en diferentes procesos celulares. La relajación de los vasos sanguíneos es ocasionada por una serie de cambios que son mediados por la coordinación del NO a un ion hierro de una enzima que contiene el grupo hemo. Se conoce que el NO coordinado a metales se comporta como el CO ya que son isoelectrónicos,

2.5 ¿Cuál de las siguientes especies del NO es la que está presente en el compuesto de coordinación mencionado anteriormente:

- A) NO                      B)  $\text{NO}^+$                       C)  $\text{NO}^-$

El CO tiene 10 electrones, por lo que la estructura del NO coordinado será



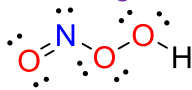
Al determinar cargas formales, encontramos que el nitrógeno presenta una carga formal de +1. En el caso del NO neutro tiene 11 electrones, por lo que esta no podría ser la especie coordinada, al perder un electrón se convierte en  $\text{NO}^+$ , el cual está coordinado.

Cuando se genera un daño celular este es asociado al radical libre  $\text{HO}^\bullet$ , el cual es uno de los productos de la reacción entre el  $\text{O}_2^-$  y el NO:



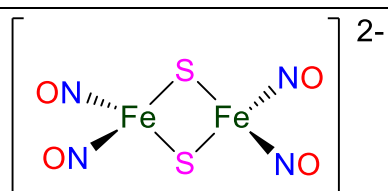
2.6 Durante la reacción se genera una forma isomérica del  $\text{HNO}_3$  con un arreglo de sus átomos tal que le confiere características de **ácido débil**. Dibuja su estructura de Lewis.

De la reacción y la información es claro que la especie formada no es el ácido nítrico, si no un isómero. En este caso el ion superóxido, reacciona con el NO formando un enlace entre un O y el N, ya que ambos presentan un electrón desapareado, posteriormente el O que tiene la carga negativa se protona y forma la siguiente estructura



El NO también reacciona con el azufre y el hierro de algunas proteínas en descomposición y forma un compuesto de coordinación  $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ . Este anión complejo puede reducirse al ion  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ , el cual contiene una unidad cíclica de  $\text{Fe}_2\text{S}_2$  y el NO coordinado a los átomos de hierro.

2.7 Propón la estructura del anión  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ , con base en la información proporcionada.



Isómeros mitad de puntaje  
No se evalúa estereoquímica

2.8 Escribe el número de oxidación de cada átomo de hierro en el anión  $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ .

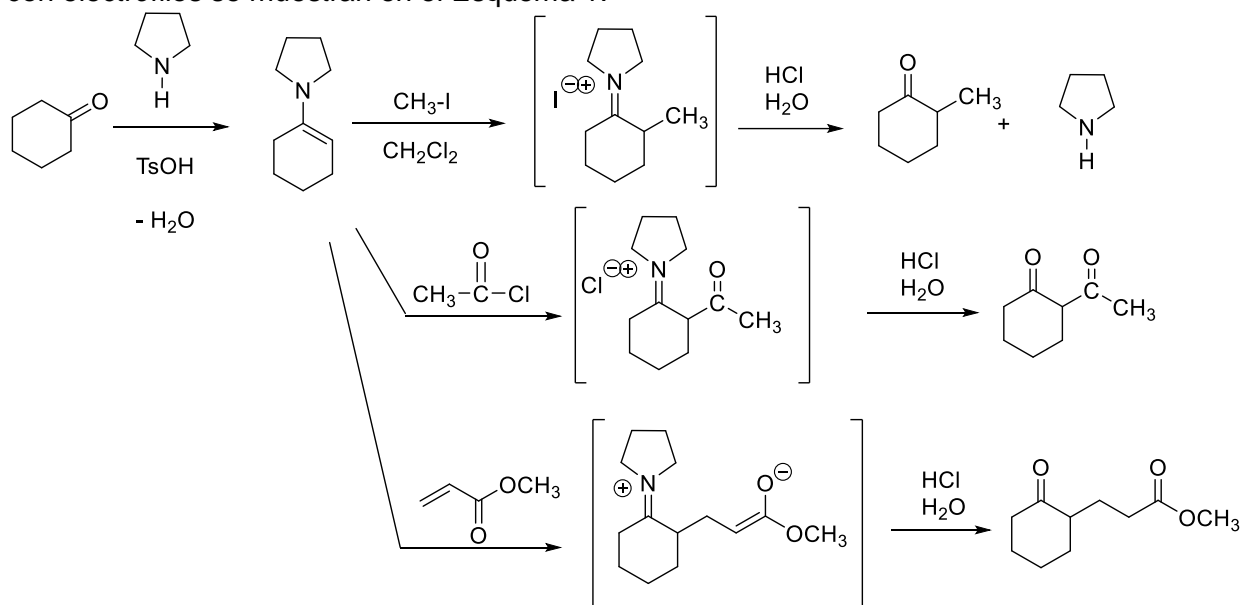
Cada hierro tiene un número de oxidación de 1-,  
 $\text{NO}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ : Tenemos  $(4+) + 2(2-) + 2(X) = 2-$ ,  $X = 1-$   
Se evita doble penalización y se usa la estructura propuesta en el inciso anterior

### Problema 3. Gilbert Stork y su legado en química orgánica

21 % del Total						
<b>Pregunta</b>	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
<b>Puntos</b>	5	5	5	5	15	10
<b>Puntaje</b>						
<b>Pregunta</b>	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	<b>Total</b>
<b>Puntos</b>	10	15	5	15	15	<b>105</b>
<b>Puntaje</b>						

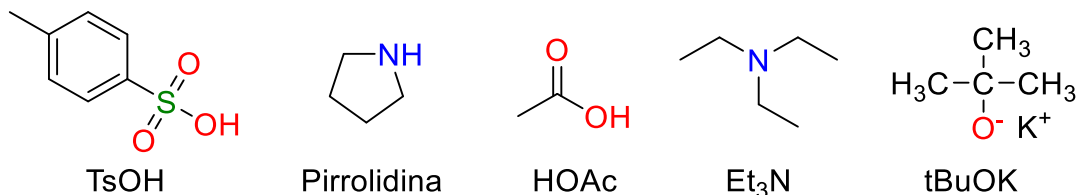
#### Parte I.

Gilbert Stork (1921–2017) fue un maestro (en toda la extensión de la palabra) en la síntesis de moléculas orgánicas. Stork llevó a cabo la síntesis total de productos naturales, asumiendo problemas muy difíciles y resolviéndolos con elegancia. Un ejemplo de los métodos desarrollados por Stork, es la aplicación de la química de las enaminas, la cual empleó en la síntesis de diversos productos naturales. La formación de las enaminas y la reacción de estas con electrófilos se muestran en el Esquema 1.

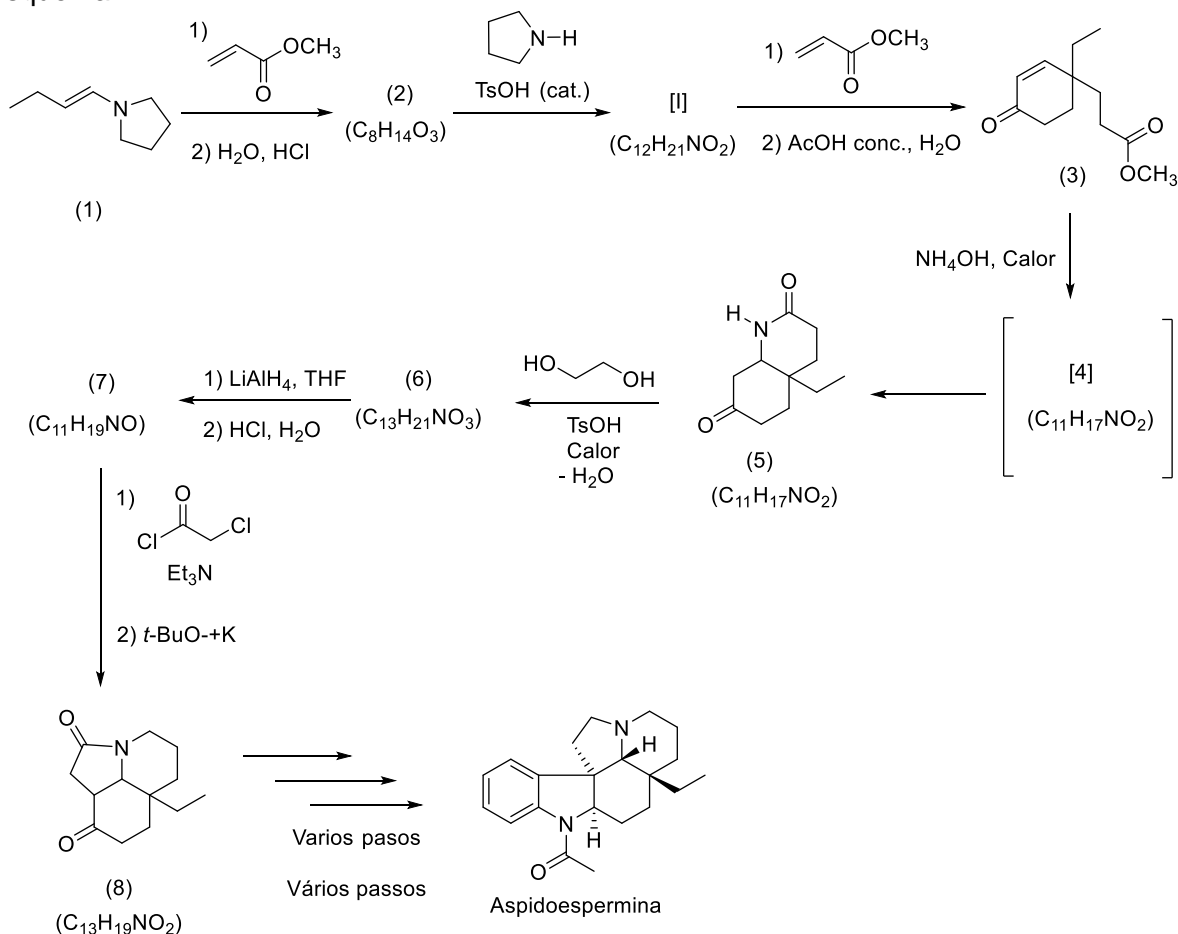


**Esquema 1. La versatilidad de las enaminas de Stork**

Las siguientes estructuras te serán útiles para entender algunas abreviaturas en los esquemas de síntesis.



Un ejemplo de su dominio en la formación de enlaces C-C se muestra a continuación. En 1963 Stork publicó la síntesis del alcaloide *Aspidospermina*, una parte de la cual se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Síntesis del alcaloide *Aspidospermina*, reportada por Stork

### Preguntas:

Toma en cuenta el esquema 1 y contesta las siguientes preguntas y solo para las preguntas 3.1 a 3.7 no se tomará en cuenta la estereoquímica.

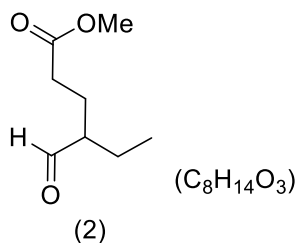
3.1 Escriba la ecuación de la reacción a través de la cual se puede formar la molécula de enamina (1).

<p><b>5 puntos</b></p> <p>Se acepta cualquier ácido No se considera estereoquímica</p>	<p><math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{C}_4\text{H}_8\text{N} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7) + \text{H}_2\text{O}</math></p>	<p><b>RESPUESTA</b></p>
--	--	-------------------------

3.2 Escriba la estructura del compuesto (2).

5 puntos

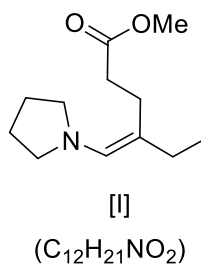
RESPUESTA



3.3 ¿Cuál es la estructura del intermediario clave,  $C_{12}H_{21}NO_2$ , que se forma en la reacción del intermediario (2) con la pirrolidina?

5 puntos

RESPUESTA



3.4 ¿Qué tipo de reacción se lleva a cabo entre el intermediario de la pregunta (3.3) y la metilvinilcetona?

A) Adición 1,2

B) Adición 1,4

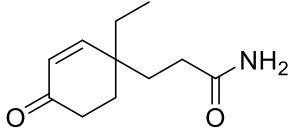
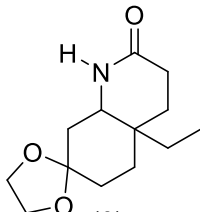
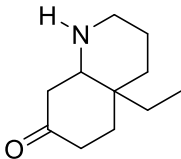
C) Adición

5 puntos

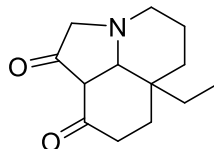
RESPUESTA

B  
Adición 1,4 (Michael)

3.5 Escriba las estructuras de los intermediarios (4) a (7).

<p>5 puntos cada estructura Total 15 puntos</p>	<p style="text-align: center;"><b>RESPUESTA (4)</b></p>  <p style="text-align: center;">[4] (C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>)</p>	<p style="text-align: center;"><b>RESPUESTA (6)</b></p>  <p style="text-align: center;">(6) (C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>)</p>	<p style="text-align: center;"><b>RESPUESTA (7)</b></p>  <p style="text-align: center;">(7) (C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO)</p>
---	---	---	---

3.6 En la reacción de (7) a (8). ¿Cuál es la estructura del otro isómero que se puede formar?

<p>10 puntos</p>		<p style="text-align: center;"><b>RESPUESTA</b></p>  <p style="text-align: center;">(C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>)</p>
------------------	--	---

3.7 El producto principal, intermediario (8), ¿se forma a través de qué tipos de mecanismos que están en competencia?

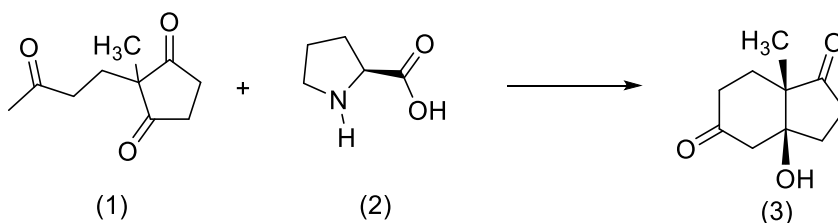
- Adición y eliminación.
- S<sub>N</sub>1 y S<sub>N</sub>2
- S<sub>N</sub>Acilo y S<sub>N</sub>1
- S<sub>N</sub>Acilo y S<sub>N</sub>2

<p>10 puntos</p>		<p style="text-align: center;"><b>RESPUESTA</b></p> <p style="text-align: center;">D S<sub>N</sub>Acilo y S<sub>N</sub>2</p>
------------------	--	--

## Parte II.

La rapidez de una reacción química se puede incrementar por la adición de un catalizador orgánico, denominado "organocatalizador", el cual está compuesto por carbono, hidrógeno, azufre y otros elementos no metálicos que se encuentran normalmente en los compuestos orgánicos. En química orgánica, este tipo de procesos se conoce como Organocatálisis. Dentro de los catalizadores orgánicos utilizados en química orgánica, se utilizan compuestos naturales ópticamente activos, siendo los aminoácidos los más utilizados.

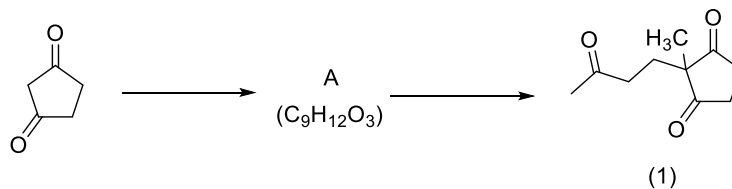
La reacción de Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert en química orgánica es una reacción aldólica asimétrica catalizada por Prolina (2) ópticamente activa. La reacción lleva el nombre de sus principales investigadores, Zoltan Hajos y colaboradores de la compañía Hoffmann-La Roche y Schering AG, quienes descubrieron en la década de 1970, el procedimiento catalítico original de Hajos-Parrish, que se muestra en la siguiente reacción, que conduce al cetol bicíclico ópticamente activo. Esta reacción marcó un hito hacia la organocatálisis asimétrica. La modificación de Eder-Sauer-Wiechert conduce directamente a la enodiona ópticamente activa, a través de la pérdida de agua del cetol bicíclico que se muestra en el Esquema 3.



Esquema 3. Reacción de Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert

### PREGUNTAS:

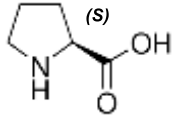
3.8 ¿Cómo obtendría el compuesto (1) a partir de la 1,3-ciclopentanodiona, en dos pasos sintéticos, donde el intermedio A tiene una fórmula molecular ( $C_9H_{12}O_3$ )?



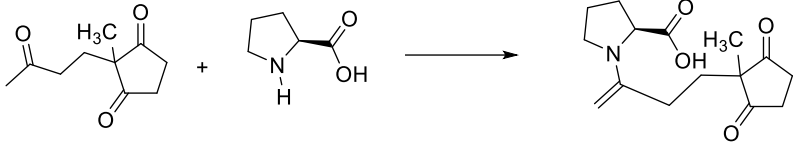
15 puntos		<b>RESPUESTA</b>



3.9 ¿Cuál es la configuración de la Prolina (2) utilizada? Utilizando los descriptores (*R* o *S*) de Cahn, Ingold y Prelog (CIP).

<p>5 puntos</p>		<p>RESPUESTA</p> 
-----------------	--	--

3.10 ¿Cuál es el intermediario clave que se forma en la reacción de la 2-metil-2-(3-oxobutil)-1,3-ciclopentanodiona y la prolina ópticamente activa? **Tome en cuenta la estereoquímica.**

<p>15 puntos</p> <p>Sin estereoquímica en Prolina -2 puntos</p>	<p>RESPUESTA</p> 
---	---

3.11 En el producto obtenido, indique los centros quirales (estereogénicos). ¿Cuál es la estereoquímica de estos centros estereogénicos (quirales) de acuerdo con los descriptores de CIP (*R* o *S*)?

<p>15 puntos</p> <p>Una mala anula a una buena</p>		<p>RESPUESTA</p> 
--	--	--

#### Problema 4. Equilibrio de fases de sistemas de uno y de varios componentes

14 % del Total							
Pregunta	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Total
Puntos	5	5	15	15	10	15	65
Puntaje							

El potencial químico,  $\mu$ , que para una sustancia pura equivale a la energía libre de Gibbs molar,  $\mu = \frac{G}{n}$ , donde  $G$  es la energía libre de Gibbs y  $n$  es el número de moles, es una cantidad muy importante en el análisis del equilibrio de fases. En el equilibrio termodinámico, la fase que adoptará un sistema de un solo componente en un sistema cerrado (que no intercambia masa con sus alrededores) a ciertos valores de  $T$  y  $P$  será aquella para la cual  $\mu$  sea mínimo. Asimismo, cuando dos fases I y II se encuentran en equilibrio, se cumple:

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P), \text{ (equilibrio entre las fases I y II)} \quad (\text{Ec. 1})$$

mientras que en un punto de coexistencia de tres fases I, II y III, tenemos,

$$\mu_I(T, P) = \mu_{II}(T, P) = \mu_{III}(T, P), \text{ (equilibrio entre las fases I, II y III)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Por ejemplo (i) el agua es líquida a  $T = 25 \text{ C}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ , porque el potencial químico del agua líquida es menor que el del hielo y el del vapor de agua a esas condiciones de temperatura y presión y (ii) en el punto triple del agua, los potenciales químicos del hielo, del agua líquida y del vapor de agua son iguales.

En este problema examinamos el efecto de la temperatura y la presión sobre el potencial químico y por ende sobre el equilibrio de fases. Primeramente, mencionamos que el cambio de  $\mu$  ( $\Delta\mu$ ) dividido por el cambio de  $T$  ( $\Delta T$ ) cuando la presión es constante es:

$$\frac{\Delta\mu}{\Delta T} = -s \quad (\text{cuando } P \text{ es constante}). \quad (\text{Ec. 3})$$

donde  $s$  es la entropía molar del sistema. La Figura 1, muestra el potencial químico como función de la temperatura para tres fases de un sistema de un solo componente.

4.1 Selecciona el inciso que indica como afecta el cambio de  $T$  al potencial químico manteniendo  $P$  constante. Considera que si  $T > 0$  entonces  $s > 0$ .

- $\mu$  aumenta cuando  $T$  aumenta a  $P$  constante.
- $\mu$  disminuye cuando  $T$  disminuye a  $P$  constante.
- $\mu$  aumenta cuando  $T$  disminuye a  $P$  constante.
- $\mu$  no cambia cuando  $T$  aumenta o disminuye.
- $\mu$  puede aumentar o disminuir con  $T$ , dependiendo del valor de  $P$ .

Como el cociente de  $\frac{\Delta\mu}{\Delta T}$  es negativo, entonces  $\mu$  disminuye cuando aumenta la temperatura y viceversa. La respuesta correcta es el inciso (c).

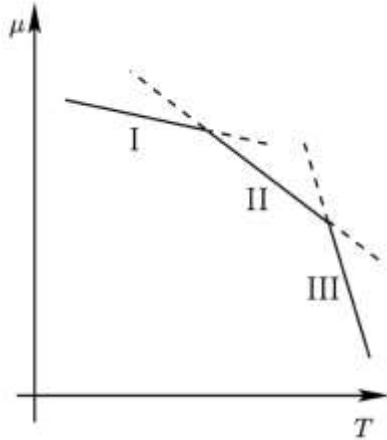
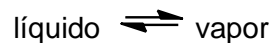


Figura 1. Potencial químico como función de la temperatura para tres fases distintas, I, II y III, de un sistema de un componente. En la figura se cumple que  $s^I < s^{II} < s^{III}$ .

Considera el equilibrio



que ocurre a ciertos valores de temperatura y presión  $T_1$  y  $P$  respectivamente. Supón que la temperatura aumenta a  $T_2$  siendo  $P$  constante y entonces el líquido ebulle. Bajo estas circunstancias, la fase más estable es el vapor.

4.2 ¿Cuál de las siguientes aseveraciones es correcta? Sugerencia: Nota que  $0 < s^{\text{liq}} < s^{\text{vap}}$ .

- El líquido ebulle porque tanto  $\mu^{\text{liq}}$  como  $\mu^{\text{vap}}$  aumentan, pero  $\mu^{\text{liq}}$  se incrementa en mayor magnitud cuando la temperatura aumenta a presión constante.
- El líquido ebulle porque tanto  $\mu^{\text{liq}}$  como  $\mu^{\text{vap}}$  aumentan, pero  $\mu^{\text{vap}}$  se incrementa en mayor magnitud cuando la temperatura aumenta a presión constante.
- El líquido ebulle porque tanto  $\mu^{\text{liq}}$  como  $\mu^{\text{vap}}$  disminuyen, pero  $\mu^{\text{liq}}$  disminuye en mayor magnitud cuando la temperatura aumenta a presión constante.
- El líquido ebulle porque tanto  $\mu^{\text{liq}}$  como  $\mu^{\text{vap}}$  disminuyen, pero  $\mu^{\text{vap}}$  disminuye en mayor magnitud cuando la temperatura aumenta a presión constante.
- El líquido ebulle, aunque ni  $\mu^{\text{liq}}$  ni  $\mu^{\text{vap}}$  cambien cuando la temperatura aumenta a presión constante.

Puesto que  $\mu$  disminuye cuando se aumenta la temperatura, entonces, si se aumenta la temperatura, ambos potenciales químicos disminuirán, y como  $0 < s^{\text{liq}} < s^{\text{vap}}$ , entonces el potencial químico del vapor disminuirá en mayor magnitud que el del líquido (**inciso d**).

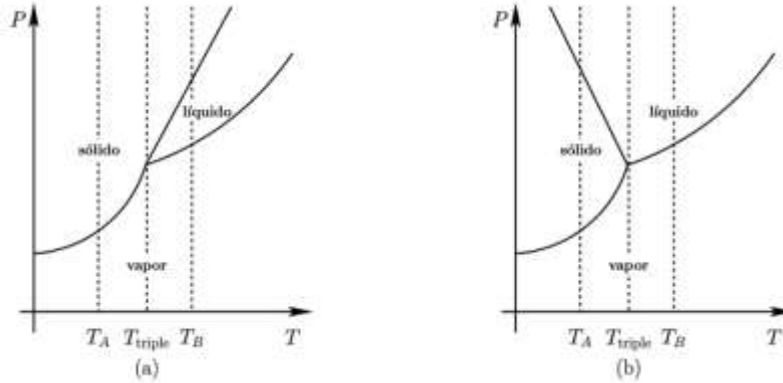


Figura 2: Diagramas de fases  $P$ - $T$  para un sistema de un solo componente. La curva de coexistencia (o de equilibrio) sólido-líquido en el diagrama de fases (a) se puede aproximar como una recta con pendiente  $m > 0$ . Lo mismo, para el diagrama de fases (b) pero con pendiente  $m < 0$ .

Las ecuaciones (1) y (2) se utilizan en la construcción de diagramas de fases, como, por ejemplo, los que se muestra en la Figura 2, donde  $T_A < T_{\text{triple}} < T_B$  y  $T_{\text{triple}}$  es la temperatura del punto triple en las Figuras 2 (a) y (b). Tales diagramas indican que a una temperatura fija, por ejemplo  $T = T_A$ , se pueden inducir cambios de fase a través de cambios de presión como se considera a continuación.

Considera ahora el equilibrio sólido  $\rightleftharpoons$  líquido, para el cuál supondremos que la curva de coexistencia de fases en un diagrama de fases  $P$ - $T$  (Figura 2) puede ser aproximada como una línea recta. La igualdad (1) implica que dicha recta tiene como pendiente,

$$m = \frac{\Delta s}{\Delta v} \tag{Ec. 4}$$

donde  $\Delta s$  y  $\Delta v$  representan los cambios de entropía y volúmenes molares asociados a la fusión del sólido. Este enunciado también es válido para la congelación del líquido.

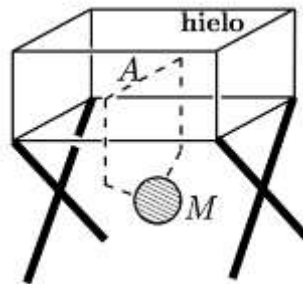


Figura 3: Experimento típico de regelación en el que un alambre delgado sujeto a una masa  $M$  pasa a través de un bloque de hielo. El área de contacto entre el bloque de hielo y el alambre es  $A$ .

4.3 ¿Cuál es el valor de dicha pendiente (en Pa/K) para el diagrama de fases del agua si el calor latente de fusión del hielo es 80 calorías por cada gramo de H<sub>2</sub>O. Considera además que 1 cal = 4.184 J y que la densidad del agua líquida a la temperatura de fusión son 273.15 K y 1000 kg/m<sup>3</sup> respectivamente y que  $\rho^{\text{hielo}} = 0.9\rho^{\text{agua}}$ .

El valor que pide el problema es,

$$m = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

donde  $s$ ,  $v$  y  $h$  son los valores de entropía, volumen y entalpía molares mientras que  $T$  es la temperatura de fusión del sistema  $T = 273.15$  K. Se puede calcular  $\Delta h$  en J/mol a partir de los datos del problema:

$$\Delta h = \left(80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal}}\right) \left(18.02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 6031.65 \text{ J/mol}$$

En lo que respecta a  $\Delta v$ , el principio de Arquímedes, *todo cuerpo sumergido en un fluido recibe una fuerza de empuje que es igual al peso del fluido desalojado*, implica

$$w^{\text{hielo}} = w^{\text{agua desplazada}} = \rho^{\text{hielo}} V^{\text{hielo}} g = \rho^{\text{agua}} (0.9V^{\text{hielo}}) g \rightarrow \rho^{\text{hielo}} = 0.9\rho^{\text{agua}}$$

$w^X$ ,  $\rho^X$ ,  $V^X$  son el peso, la densidad y el volumen de la especie  $X = \text{agua o hielo}$  y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

Como

$$v = \frac{M_m}{\rho}$$

donde  $M_m$  es la masa molar, entonces

$$\Delta v = v^{\text{liq}} - v^{\text{sol}} = \frac{M_m}{\rho^{\text{liq}}} - \frac{M_m}{\rho^{\text{liq}}} = \frac{M_m}{\rho^{\text{liq}}} - \frac{M_m}{0.9\rho^{\text{liq}}} = \frac{M_m}{\rho^{\text{liq}}} \left(1 - \frac{1}{0.9}\right) = -\frac{M_m}{9\rho^{\text{liq}}}$$

y finalmente,

$$m = \frac{6031.65 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{273.15 \text{ K} \left(-\frac{18.02 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{9(1000 \text{ kg/m}^3)}\right)} = -1.1 \times 10^7 \frac{\text{J}}{\text{K m}^3} = -1.1 \times 10^7 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$$

**Identificación de  $\Delta s = \frac{\Delta h}{T}$ : 5 puntos.**

**Establecimiento de  $\Delta v$ : 5 puntos.**

**Determinación final de  $m$ : 5 puntos.**

Debido a que  $m < 0$  para la curva de existencia de fases sólido-líquido del agua, es posible observar el proceso de regelación que es la fusión de un material tras aplicar sobre él una presión externa y su posterior congelación cuando se reduce la presión como se muestra en la Figura 3.

4.4 Utiliza el valor de  $m$  determinado en la pregunta anterior para calcular la masa mínima  $M$  que se necesita colocar en el dispositivo de la Figura 3 para observar el fenómeno de regelación en hielo. El sistema se encuentra a  $P = 1$  atm y  $T = -3$  °C y el área de contacto

entre el alambre y el hielo es de  $A = 1.0 \text{ mm}^2$ . Recuerda que la presión que ejerce el alambre está dada por  $P = Mg/A$ , donde  $M$  es la masa mínima del bloque de la Figura 2,  $A$  es el área de contacto de la Figura 2 y  $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ , es la aceleración de la gravedad. Si no pudiste calcular  $m$  en el problema anterior considera  $m = -1.5 \times 10^7 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}$ .

Como la curva de equilibrio de fases sólido/líquido se aproxima como una recta, tenemos que

$$m = \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{P - 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}{-3 \text{ K}}$$

Cuando consideramos que cuando la presión es 1 atmósfera, la temperatura de fusión del hielo es de  $0^\circ \text{ C}$ . Luego,

$$\Delta P = m\Delta T = \left(-1.1 \times 10^7 \frac{\text{Pa}}{\text{K}}\right)(-3 \text{ K}) = 3.3 \times 10^7 \text{ Pa} \approx \frac{Mg}{A}$$

de donde,

$$M \approx \frac{A\Delta P}{g} = \frac{(3.3 \times 10^7 \text{ Pa})(1 \text{ mm}^2) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10^6 \text{ mm}^2}\right)}{9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}} = 3.36 \text{ kg}$$

**Identificación que  $m = \frac{\Delta P}{\Delta T}$  y que  $\Delta T = -3 \text{ K}$ : 5 puntos.**

**Determinación que  $\frac{Mg}{A} \approx 3.3 \times 10^7 \text{ Pa}$ : 5 puntos.**

**Calculo final de  $M$ : 5 puntos.**

También es posible considerar el equilibrio de fases en sistemas de más de un componente. La primera aproximación para ello es considerar disoluciones ideales. Para ello, consideramos primeramente la entropía de mezclado ( $\Delta S_{\text{mez}}$ ) de dos gases ideales diferentes cuyos moles son  $n_1$  y  $n_2$  (Figura 4):

$$\Delta S_{\text{mez}} = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2}{n_1+n_2} \quad \text{Ec. (5)}$$

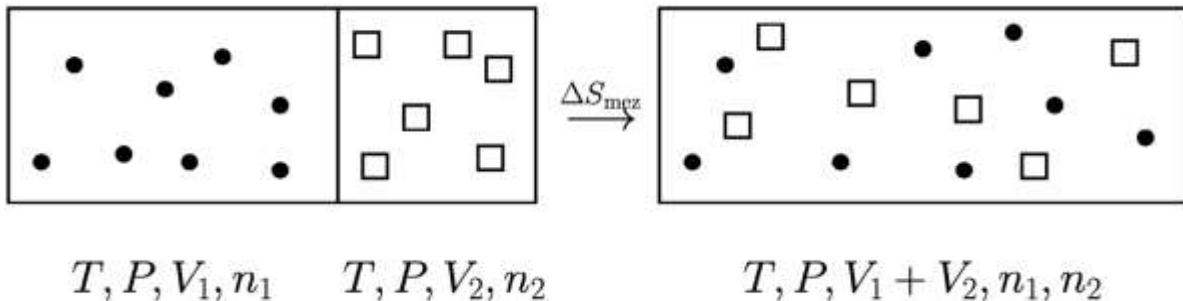


Figura 4: Proceso de mezclado de dos gases ideales  $\Delta S_{\text{mez}}$  a  $T$  y  $P$  constantes.

4.5 ¿Cuáles son los valores de  $\Delta S_{\text{mez}}$  (en J/K) y  $\Delta G_{\text{mez}}$  (en J) cuando se mezclan 1 mol de  $\text{H}_2$  con 0.5 moles de Ne? Todos los sistemas están a  $T = 298.15 \text{ K}$  y  $P = 1 \text{ atm}$ . Recuerda que la entalpía de los gases ideales depende sólo de su temperatura. Asimismo, obtén  $\Delta S_{\text{mez}}$  y  $\Delta G_{\text{mez}}$  cuando se mezclan 1 mol de  $\text{H}_2$  con 0.75 moles de  $\text{H}_2$  bajo las mismas condiciones.

De acuerdo con la expresión (5) del problema para la primera mezcla tendremos:

$$\Delta S_{\text{mez}} = -R(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

$$= -8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \left( (1 \text{ mol}) \ln \left( \frac{1 \text{ mol}}{1.5 \text{ mol}} \right) + (0.5 \text{ mol}) \ln \left( \frac{0.5 \text{ mol}}{1.5 \text{ mol}} \right) \right) = 7.94 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

donde el componente 1 es  $\text{H}_2$  y el componente 2 es Ne. Como los procesos isotérmicos en gases ideales son isoentálpicos, entonces,

$$\Delta G(\text{mez}) = -T\Delta S = -(298.15 \text{ K}) \left( 7.94 \frac{\text{J}}{\text{K}} \right) = -2366.7 \text{ J}$$

El mezclado de 1.0 mol de  $\text{H}_2$  con 0.75 moles de  $\text{H}_2$  a temperatura y presión constantes es isoentrópico,  $\Delta S = 0$ . Considérese en la Figura 4 del problema un solo tipo de gas, el proceso consiste meramente en eliminar una frontera dentro de un sistema homogéneo. Como  $\Delta S = 0$  y  $\Delta H = 0$  a temperatura constante para gases ideales, entonces  $\Delta G = 0$ .

**2.5 puntos por cada determinación correcta de  $\Delta S$  y  $\Delta G$  de este problema.**

La entropía de mezclado en la ecuación (5) se puede utilizar para obtener la energía de Gibbs de una disolución ideal,

$$G(T, P, n_1, n_2) = n_1 \mu_1^*(T, P) + n_2 \mu_2^*(T, P) + n_1 RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 RT \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde  $n_1$  son los moles de disolvente,  $n_2$  los moles de soluto y  $\mu_X^*(T, P)$  es el potencial químico del componente  $X$  puro a  $T$  y  $P$ .

La energía de Gibbs (6) se puede utilizar para obtener el potencial químico del disolvente  $\mu_1(T, P)$  y a través de la igualdad (1) para el equilibrio líquido-vapor de este componente, se puede concluir la ley de Raoult,

$$\frac{P' - P^*}{P^*} = -i\chi_2, \quad (\text{Ec. 7})$$

donde  $P'$  y  $P^*$  son las presiones de vapor del disolvente en presencia y en ausencia del soluto, mientras que  $i$  es el factor de van't Hoff para electrolitos.

4.6 Se necesita colocar 16.3 g en un kg de agua de un sólido para disminuir 1 % la presión de vapor del disolvente. El soluto es:

- Urea.
- Bicarbonato de sodio.
- Azúcar de mesa.
- Sal de mesa.
- Yoduro de litio.

De acuerdo con el texto del problema,

$$\frac{P' - P^*}{P^*} = -0.01 = -ix_2 = -i \frac{N_2}{N_1 + N_2} \approx -i \frac{N_2}{N_1} = -i \frac{m_2}{M_{m2} N_1} = - \frac{m_2}{N_1 \frac{M_{m2}}{i}}$$

dónde  $m_2$  y  $M_{m2}$  son la masa y la masa molar respectivamente del soluto, es decir, del componente 2. Luego,

$$\frac{M_{m2}}{i} = \frac{m_2}{N_1 \left( -\frac{\Delta P}{P} \right)} = \frac{16.3 \text{ g}}{\left( \frac{1000 \text{ g}}{18.02 \text{ g/mol}} \right) (0.01)} = 29.37 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

De acuerdo con la siguiente tabla:

Soluto	Masa molar(g/mol)	Factor de van't Hoff	$\frac{M_m}{i}$ (g/mol)
Urea	60.06	1	60.06
Bicarbonato de sodio	84.01	2	42.005
Azúcar de mesa	342.03	1	342.03
Sal de mesa	58.44	2	29.22
Yoduro de litio	133.85	2	66.925

**la respuesta correcta es sal de mesa, inciso (d).**

**Relación entre  $\frac{\Delta P}{P}$  y  $\frac{M_{m2}}{i}$ : 5 puntos.**

**Cálculo de  $\frac{M_{m2}}{i}$  : 5 puntos**

**Identificación del soluto: 5 puntos.**



## Problema 5. La purpurina

6 % del Total							
Pregunta	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Total
Puntos	7	7	7	7	8	8	44
Puntaje							

La amperometría es una técnica en la cual se mide la intensidad de la corriente en función de la concentración en disolución de una especie química que se oxida o reduce:

$$i = nk^D C^*$$

en donde:

n: número de electrones que intercambia la especie considerada en el proceso redox medido.

$k^D$ : constante de proporcionalidad relacionado con las condiciones experimentales

$C^*$ : concentración de la especie que se electroliza

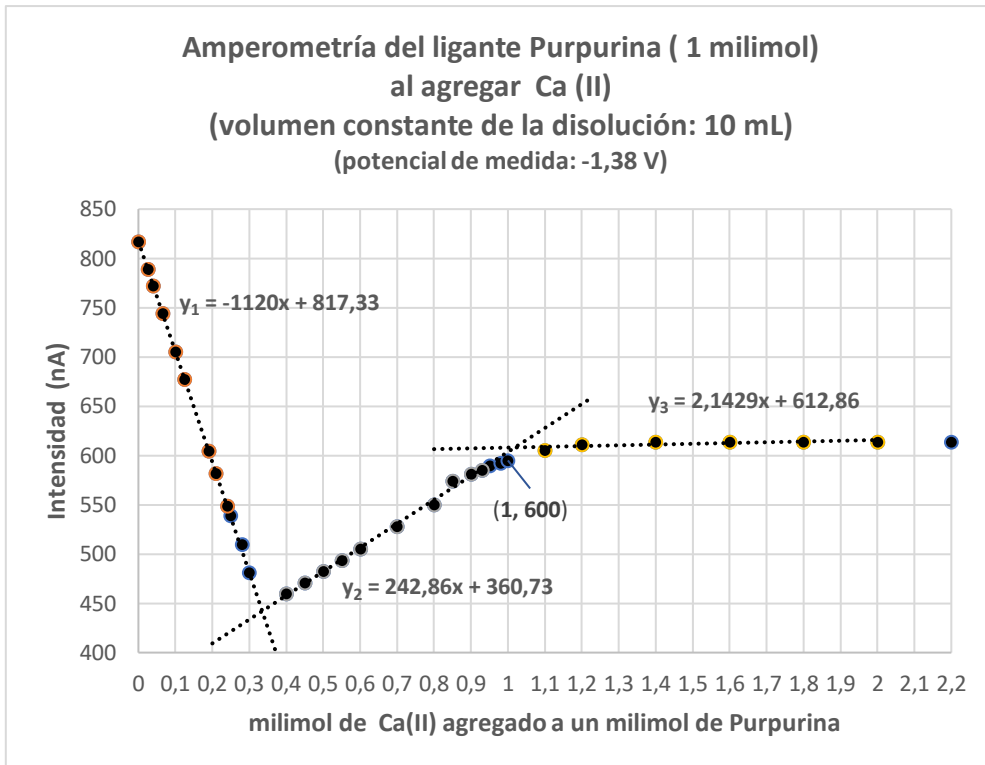
Esta propiedad nos permite seguir la variación de la concentración de una especie en el curso de una reacción química y detectar el punto final de la misma por un cambio de las pendientes de las rectas involucradas.

La Purpurina, llamada 1,2,4-trihidroxiantraquinona, de fórmula  $C_{14}H_8O_5$  ( $M = 256,2 \text{ g mol}^{-1}$ ) es un derivado antraquinónico que se presenta en forma de sólido cristalino de color rojo y que puede teñir muchos textiles. La Purpurina puede formar complejos con algunas especies metálicas con lo cual se estabiliza el compuesto orgánico y se obtienen otros tonos o colores.

De forma general, los complejos suelen escribirse como  $M_aL_b$  donde M representa al catión metálico, L al ligante y "a" y "b" indican la proporción estequiométrica; en este caso  $Ca_aPur_b$

La amperometría permite determinar la cantidad de puntos de equivalencia (que corresponden a los cambios de pendiente) y con ello la o las estequiometrías de los complejos.

En la figura 1 se muestran los resultados de mediciones amperométricas de disoluciones que contienen diferentes cantidades de  $Ca^{2+}$  y un milimol de Purpurina (valor ya corregido al considerar que la pureza de la purpurina no es 100 %). En ella se indican las ecuaciones de las rectas observadas y se encuentran también (con línea punteada) las que representan las pendientes de estas. Podrás observar que los valores experimentales no coinciden con los valores en donde se intersectan dichas pendientes ya que las concentraciones corresponden exactamente a la relación estequiométrica y, en consecuencia, el grado de disociación  $\alpha$  del complejo depende únicamente del valor de la constante pues no hay exceso de ningún reactivo). Se indica también las coordenadas del punto experimental cuando se ha agregado 1 mmol de  $Ca^{2+}$ .



5.1 ¿Cuántos complejos forman la Purpurina y el calcio?

2

5.2 La (o las) relaciones estequiométrica(s) de  $Ca_aPur_b$  es (son):

1 : 3  $Ca(Pur)_3$   
1 : 1  $Ca(Pur)$

5.3 Si la cantidad de Purpurina pesada para estos experimentos fue de 300 mg ¿cuál es la pureza de la Purpurina?

$M_{Pur} = 256,2$   
Pureza =  $[(256,2 / 300)] * 100 = 85,4 \%$

5.4 El grado de disociación  $\alpha$  del complejo con mayor proporción de  $Ca^{2+}$  es:

$Ca(Pur): \quad I_{teor} = nkC^* \quad I_{exp} = nkC^*[1 - \alpha]$   
 $\alpha = 1 - (600/612,86) = 0.021$

5.5 ¿Cuál es el valor de la constante de disociación del complejo más rico en catión metálico entre Ca-Purpurina? Si no pudiste obtener el valor del grado de disociación, considera  $\alpha = 0,04$

$$K_{\text{dis}} = (\alpha^2 C^*) / (1 - \alpha)$$
$$\alpha = 0,021; \quad C^* = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$
$$K_{\text{dis}} = 4,59 \cdot 10^{-5}$$
$$\alpha = 0.04; \quad K_{\text{dis}} = 1,67 \cdot 10^{-4}$$

En un estudio adicional se comprobó que el complejo más rico en catión metálico de calcio-purpurina absorbe luz visible en la longitud de onda de 590 nm con una absorptividad molar  $\epsilon = 18000 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$  y se comprobó que el complejo sigue la ley de Lambert y Beer en un amplio intervalo de concentraciones. Esta información permite utilizar la formación del complejo para la determinación de  $\text{Ca}^{2+}$

5.6 ¿Cuál es la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en una disolución que presentó una absorbancia  ${}^{590}\text{A} = 0,72$ ?

La concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  en la disolución es:

$$C_{\text{Ca}} = A / l \epsilon = 0.72 / 1 \cdot 18000$$
$$C_{\text{Ca}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol / L}$$

## Problema 6. La meteorita Toluca

7 % del Total								
<b>Pregunta</b>	<b>6.1</b>	<b>6.2</b>	<b>6.3</b>	<b>6.4</b>	<b>6.5</b>	<b>6.6</b>	<b>6.7</b>	<b>6.8</b>
<b>Puntos</b>	4	4	4	4	4	4	4	4
<b>Puntaje</b>								
<b>Pregunta</b>	<b>6.9</b>	<b>6.10</b>	<b>6.11</b>	<b>6.12</b>	<b>6.13</b>	<b>6.14</b>		<b>Total</b>
<b>Puntos</b>	4	4	4	4	4	4		56
<b>Puntaje</b>								

Las meteoritas son restos de materia sólida interplanetaria que proceden generalmente de la franja de asteroides y que consisten en materia primitiva similar a la que originalmente formaba el sistema solar. Su estudio es importante para la mejor comprensión de la formación y el origen del universo. Hay meteoritas pétreas, metálicas y mixtas y todas ellas contienen hierro, níquel y trazas de otros metales. Las meteoritas metálicas representan poco más del 5 % del total que cae cada año en la Tierra, pero en masa representan más del 90 %.

Para estudiar la composición química de meteoritas se emplean técnicas instrumentales y volumétricas. En presencia de los componentes mayoritarios (hierro y níquel) la cuantificación de trazas de otros constituyentes metálicos presenta mayores complicaciones debido a que, para el análisis de estas muestras únicas, sólo se dispone de una cantidad muy pequeña.

Por esta razón se requiere emplear técnicas instrumentales de análisis que sean sensibles, precisas y con posibilidad de detectar cantidades muy pequeñas.

Entre éstas se encuentra la Polarografía que consiste en una microelectrólisis donde los parámetros principales de medida son el potencial del electrodo y la intensidad de corriente de electrólisis; estos datos permiten el trazo de curvas conocidas como polarogramas.

La polarografía se basa en dos principios fundamentales relacionados con las leyes de Faraday:

- 1) un compuesto químico se puede reducir u oxidar a un determinado potencial que le es propio.
- 2) la intensidad de corriente de electrólisis ( $i$ ) es proporcional a la cantidad de materia electrolizada.

Con base en ellos, es posible establecer que para una especie dada:

$$i = nk^D C^*$$

en donde:

**n**: número de electrones que intercambia la especie considerada en el proceso redox medido.

**k<sup>D</sup>**: constante de proporcionalidad relacionado con las condiciones experimentales

**C\***: concentración de la especie que se electroliza

La **Meteorita Toluca**, también llamada Xiquipilco por el poblado donde cayó hace muchos años, fue investigada por Pugh en 1856 pero no hay más estudios relacionados con la composición de la misma hasta ahora en que algunos investigadores mexicanos ligados con las Olimpiadas Iberoamericanas de Química han iniciado su análisis. A continuación, te daremos información del trabajo realizado por estos investigadores y algunos datos que te permitirán interpretar sus resultados.

En las meteoritas las aleaciones de Fe-Ni pueden estar como dos polimorfos: Kamacita y Taenita. La Kamacita contiene en promedio 90% de Fe y 6,0 % de Ni, mientras que la Taenita contiene 60% de Fe y 30% de Ni. De acuerdo con los resultados obtenidos, contesta las preguntas planteadas:

### Procedimiento

**a)** Se pesaron 300 mg de la Meteorita Toluca los cuales se disolvieron con ácido nítrico concentrado. La “disolución fuente” obtenida se transvasó cuantitativamente a un matraz volumétrico de 10,00 mL y se completó hasta al aforo con agua destilada.

**b)** A una alícuota de 1,00 mL de esta disolución se le agregó 1 mL de una disolución amortiguadora de pH = 9 y 7,00 mL de una de EDTA ( $Y^{4-}$ ) 0,100 mol/L. El exceso de EDTA se valoró con 2,0 mL de una disolución de  $Zn^{2+}$  0,100 mol/L, usando eriocromo negro T como indicador complejométrico.

**c)** Otra alícuota de 1,00 mL de la misma disolución de la meteorita se evaporó a sequedad hasta eliminar el exceso de ácido nítrico; posteriormente se disolvió en un poco de agua destilada y se le agregó una gota de un indicador ácido-base apropiado que permitiera detectar el punto final donde precipitara únicamente uno de los cationes presentes. La precipitación total se obtuvo cuando se añadieron 6,9 mL de una disolución de NaOH 0,2 mol/L.

**d)** Se trazaron los polarogramas para diferentes disoluciones patrón de Ni(II) y de Co(II) en una celda con 10,00 mL de disolución electrolítica conductora que no contenía ninguno de los elementos a determinar. Al hacer las medidas de estas disoluciones a un potencial adecuado se obtuvieron las ecuaciones de la relación lineal existente entre la intensidad de corriente (medida en nanoamperios, nA) y la concentración (medida en ppm, es decir, considerado en mg/L) para cada una de estas especies:

$$i_{Ni} = 38,40C^* - 0,336$$

$$i_{Co} = 29,61C^* + 2,167$$

**e)** Por otra parte, en la celda polarográfica se agregaron 10,00 mL de la misma disolución electrolítica utilizada para las disoluciones patrón y se adicionaron 15 microlitros de la disolución fuente de la meteorita. En los mismos valores de potencial utilizados para las disoluciones patrón se obtuvieron los siguientes valores de corriente:

$$\text{Para el Ni } i_{Ni \text{ problema}} = 122,34 \text{ nA} \quad \text{y} \quad \text{para Co } i_{Co \text{ problema}} = 6,17 \text{ nA}$$

**Datos:**

Sistema Redox	Fe <sup>2+</sup> / Fe(0)	Co <sup>2+</sup> / Co(0)	Ni <sup>2+</sup> / Ni(0)	H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	Fe <sup>3+</sup> / Fe <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub> / HNO <sub>2</sub>	Co <sup>3+</sup> / Co <sup>2+</sup>
E° (V/ENH)	-0,44	-0,28	-0,25	0,00	0,77	0,94	1,8

	Ni(OH) <sub>2</sub>	Co(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
<b>pKs</b>	15,3	14,9	14,5	38,7

	(ZnY) <sup>2-</sup>	(NiY) <sup>2-</sup>	(CoY) <sup>2-</sup>	(FeY) <sup>2-</sup>	(FeY) <sup>-</sup>
<b>pK<sub>disoc</sub></b>	18,1	16	15,9	15,8	22

6.1 Indica qué cationes fueron complejados al adicionar el exceso de EDTA

Co<sup>2+</sup> Ni<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup>

6.2 Calcula la cantidad total (en micromoles) de Y<sup>4-</sup> con la que fueron complejados esos cationes presentes en la meteorita.

500 micromol Y<sup>4-</sup>

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

6.3 ¿Cuál es la especie catiónica M<sup>n+</sup> que se precipita con los OH<sup>-</sup>?

Fe<sup>3+</sup>

6.4 Escribe la reacción de precipitación del catión M<sup>n+</sup> (indica los estados de agregación).

Fe<sup>3+</sup>(ac) + 3 (OH)<sup>-</sup> (ac) ⇌ Fe(OH)<sub>3</sub>(s)

6.5 Calcula la cantidad total (en micromoles) de M<sup>n+</sup> precipitados en la alícuota.

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

460 micromol Y<sup>4-</sup>

6.6 ¿Cuál es la concentración (en ppm) de  $\text{Ni}^{2+}$  en celda que se determinó por polarografía?

3,195 ppm

6.7 Calcula la concentración (en ppm) de  $\text{Ni}^{2+}$  en la disolución de la meteorita.

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

2129 ppm

6.8 ¿Cuál es la concentración (en ppm) de  $\text{Co}^{2+}$  en celda que se determinó por polarografía?

0,1352 ppm

6.9 Calcula la concentración (en ppm) de  $\text{Co}^{2+}$  en la disolución de la meteorita?

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

90,13 ppm

6.10 Calcula el porcentaje (en masa) de Co en la meteorita Toluca?

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

0,3 %

6.11 Calcula el porcentaje (en masa) de Ni en la meteorita Toluca?

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

7,11 %

6.12 Calcula el porcentaje (en masa) de Fe en la meteorita Toluca?

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

85,63 %

6.13 Calcula el porcentaje de Kamacita en la meteorita Toluca es:

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

91,564 %

6.14 Calcula el porcentaje de Taenita en la meteorita Toluca es:

(2 puntos por cálculos y 2 por resultado)

5,387 %



## Tabla Periódica de los elementos

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97			
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

### Referencias catálisis química (química orgánica)

1. Z. G. Hajos, D. R. Parrish, German Patent DE 2102623 **1971**.
2. Z. G. Hajos, G. Zoltan, D. R. Parrish "Asymmetric synthesis of bicyclic intermediates of natural product chemistry". *Journal of Organic Chemistry*. **1974**, 39 (12), 1615–1621. doi:10.1021/jo00925a003.
3. U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, "New type of asymmetric cyclization to optically active steroid CD partial structures". *Angewandte Chemie International Edition in English*. **1971**, 10 (7): 496–497. doi:10.1002/anie.197104961.
4. Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. p. 1306. **2010**. doi:10.1002/9780470638859. ISBN 978-0-470-63885-9.