

Instrucciones generales

- Este examen consta de **9 ejercicios**.
- Podéis empezar a trabajar cuando se dé la señal de **«INICIO»**. Tenéis **5 horas** para completar el examen.
- Todas las respuestas deben escribirse con bolígrafo **en las casillas correspondientes de las hojas de respuestas**. Utiliza el reverso de las hojas de preguntas si necesitas papel para hacer cálculos. Recuerda que **las respuestas escritas fuera de las cajas no se puntuarán**. Si te quedas sin espacio, levanta tu tarjeta del signo de interrogación.
- **Escribe** los cálculos pertinentes en las casillas correspondientes cuando sea necesario. Sólo se otorgarán los puntos completos por las respuestas correctas si se muestra el proceso de cálculo.
- En las preguntas de opción múltiple, **si quieres cambiar tu respuesta, rellena** completamente la casilla correspondiente y, a continuación, marca **otra casilla junto a ella**.
- Utiliza únicamente el bolígrafo y la calculadora que se te han proporcionado.
- La versión oficial en inglés del examen está disponible previa solicitud, únicamente con fines aclaratorios.
- Los supervisores anunciarán una advertencia **de 30 minutos** antes de que se active la señal de **«STOP»**.
- Debes dejar de escribir inmediatamente cuando se anuncie la señal de **«STOP»**. Si no dejas de escribir, tu examen podría ser anulado.
- Cuando el supervisor te lo indique, vuelve a meter **todas las hojas** en el sobre. **No cierres** el sobre.
- No está permitido abandonar el puesto de trabajo sin permiso. Si necesitas ayuda, muestra la tarjeta de comunicación no verbal correspondiente.

		
Tengo que ir al baño.	Tengo algunas dudas o quiero consultar la versión oficial en inglés para aclararlas.	Necesito ir a por agua, tomar algo o hacer un descanso.

Significados de las tarjetas de comunicación no verbal.

¡BUENA SUERTE!

Theory



G1-2

Castellano (Spain)

Problemas e información sobre la calificación

	Título	Páginas de preguntas	Páginas de respuestas	Total de puntos	Porcentaje
1	Un viaje a través del tiempo: los secretos de Avicena	3	5	25	7
2	Cinética de la reacción de Belousov-Zhabotinsky	4	6	35	6
3	Introducción a la química reticular	7	5	63	7
4	El pasado nuclear de Uzbekistán	3	4	24	6
5	Cardiolipinas	3	4	18	6
6	Nanoanillos de carbono	5	6	83	7
7	Fijación de nitrógeno	4	5	60	7
8	Reciclaje del dióxido de carbono	5	7	84	7
9	Química de las ciclodextrinas	4	5	53	7
				Total	60

Theory

Constantes físicas y ecuaciones

Constantes

Constante de Avogadro	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante universal de los gases	$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Constante de Faraday	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
Constante de Planck	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Velocidad de la luz en el vacío	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Masa del electrón	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Carga del electrón	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Presión estándar	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Producto iónico del agua a 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Cero de la escala de Celsius	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
electronvoltio	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Watt	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Coulomb	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Nanómetro	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ångström	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$

Ecuaciones

Ley de los gases ideales	$PV = nRT$
Ley de Dalton	$P_i = x_i P$
Ley de Beer-Lambert	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$
Energía de un fotón	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Calor y variación de temperatura	$Q = nC_m \Delta T$
Definición de la energía de Gibbs	$G = H - TS$
Energía de Gibbs y constante de equilibrio	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Dependencia del cambio de entalpía respecto a la temperatura (a $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Dependencia del cambio de entropía respecto a la temperatura (a $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Ecuación de Henderson-Hasselbalch	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
Velocidad media de reacción	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Ley de velocidad	$r = k[A]^x[B]^y$
Ley de Arrhenius	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Vida media de un reactivo en una reacción de primer orden	$\tau = \frac{1}{k}$
Ley de velocidad integrada para una reacción de orden n ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ para $n \neq 1$
Concentración de un producto intermedio en una reacción consecutiva: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
La relación entre los productos en las reacciones competitivas: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Ecuación de Michaelis-Menten	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Área de superficie específica	$s = \frac{S}{m}$
Progresiones: aritméticas y geométricas	$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$
Suma de una progresión geométrica	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Volumen de una esfera de radio r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Superficie de una esfera de radio r	$S = 4\pi r^2$
Volumen de un cono con radio r de base y altura h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Volumen de un cilindro con radio r de la base y altura h	$V = \pi r^2 h$

Theory



G1-5

Castellano (Spain)

Consideremos que todos los gases son ideales.

En los cálculos de constantes de equilibrio, todas las concentraciones se expresan en relación con la concentración de 1 mol dm^{-3}

DELEGATION PRINT

Tabla periódica de los elementos

[illegible]

T1. Un viaje a través del tiempo: Los secretos de Avicena

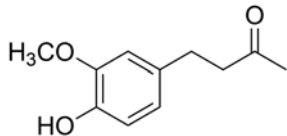
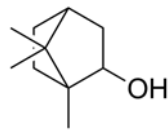
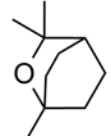
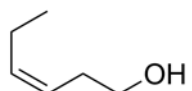
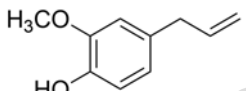
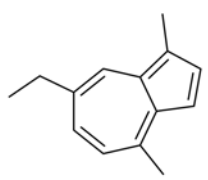
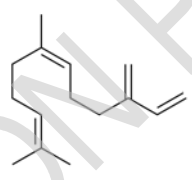
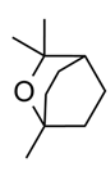
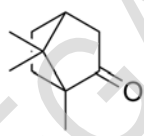
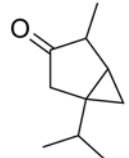
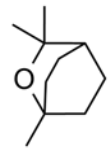
7 %						
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25



Una química se vio transportada al siglo XI, donde conoció al famoso médico Avicena. En el laboratorio de Avicena, descubrió un elixir azul y una misteriosa piedra amarilla. Se los llevó consigo al año 2026. Decidida a desvelar su composición, comenzó su investigación.

Parte 1. El elixir azul

En un primer momento, la química elaboró una tabla en la que enumeraba los nombres de las únicas cuatro plantas que había visto en el laboratorio de Avicena y que podrían haberse utilizado para preparar el elixir, así como los compuestos que se pueden extraer de dichas plantas.

Plantas	Compuestos que se pueden extraer		
Zingiber			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Hypericum			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Chamomilla			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Mediante cromatografía, determinó que el elixir está compuesto por cuatro sustancias diferentes (**X**, **Y**, **Z** y **W**).

A continuación, la química descubrió que **X** puede isomerizarse en **Y** en un medio ácido y que **Y** tiene un plano de simetría.

1.1 Identifica X e Y.

3.0 pt

Theory

La cromatografía también reveló que era la sustancia **Z** la que confería al elixir su color azul. **Z** es un derivado de la muy estudiada sustancia **A**, que tiene dos planos de simetría perpendiculares. Al calentarse, **A** se isomeriza en el compuesto aromático **B**, que tiene tres planos de simetría mutuamente perpendiculares. Cuando se clora la sustancia **Z**, se observa en el espectro de masas un par de picos con una relación de intensidad de 3:1, a m/z 218 y 220, respectivamente.

1.2 Identifica **Z** y dibuja las estructuras de las sustancias **A** y **B**.

4.0 pt

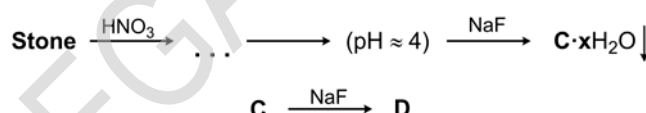
La química extrajo **W** del elixir. Al añadir **W** a una disolución acuosa de Fe^{3+} , se observó un cambio de color característico. El análisis por espectrometría de masas de **W** reveló una relación de intensidad de $[M]^+ : [M + 1]^+ = 9:1$, donde M es el ion molecular. Supongamos que el carbono está compuesto exclusivamente por ^{12}C y ^{13}C , que la abundancia isotópica natural de ^{12}C es del 98,9 % y que todos los demás elementos son monoisotópicos.

1.3 Determina el número de átomos de carbono (n) a partir de los datos del espectrómetro de masas e identifica el elemento W. Muestra tus cálculos.

3.0 pt

Parte 2. La piedra misteriosa

Avicena le había dicho que la **piedra** era un compuesto estequiométrico. La disolvió en ácido nítrico diluido. A continuación, ajustó el pH de la solución a ~ 4 y añadió NaF. Esto provocó la formación de un precipitado $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que contenía un 39,16 % de agua en masa. El compuesto anhidro **C** reacciona con un exceso de NaF para dar lugar al compuesto **D**, que contiene un 32,85 % de sodio y un 12,85 % del metal **Q** en masa, y se utiliza en la producción industrial de **Q**.



1.4 Identifica el metal **Q** y los compuestos $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y **D**.

4.0 pt

Avicena le contó que había encontrado la **piedra** en un yacimiento de carbón. La **piedra** contiene el anión de un ácido **F** altamente simétrico. La reacción de **F** con P_2O_5 da lugar al compuesto binario **G**, que contiene un 49,98 % de oxígeno en masa y tiene un eje de simetría triple (three-fold). El **F** puede prepararse oxidando el compuesto **E** con permanganato potásico en una solución ácida. El compuesto **E** contiene un 11,18 % de hidrógeno en masa y tiene un eje de simetría de orden seis (six-fold).



1.5 Dibuja las estructuras de **E**, **F** y **G**.

7.0 pt

A continuación, analizó la **piedra** mediante termogravimetría al aire. Una 10.00 g muestra comenzó a per-

Theory



Q1-4

Castellano (Spain)

der masa aproximadamente a los 100°C y se estabilizó en 5,75 g a los 200°C . Se observó una segunda disminución de la masa a los 400°C , y la masa final de 1,50 g del compuesto **H** se mantuvo constante a temperaturas más elevadas.

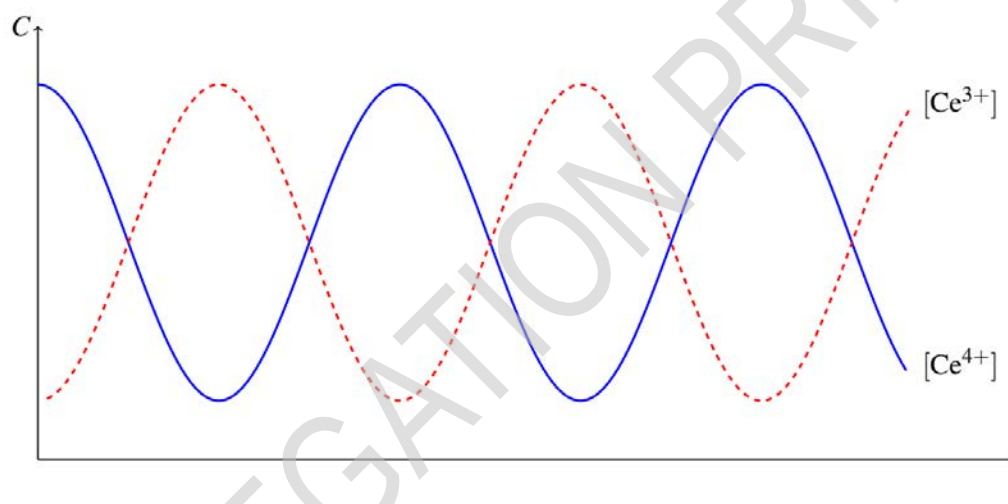
- | | | |
|------------|---|--------|
| 1.6 | Determina las fórmulas químicas de la piedra y del compuesto H a partir de los datos termogravimétricos. | 4.0 pt |
|------------|---|--------|

DELEGATION PRINT

T2. Cinética de la reacción de Belousov-Zhabotinsky

6 %							
2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

Cuando se mezclan las sustancias químicas KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (ácido malónico, – MA), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ y H_2SO_4 , la concentración, C , de las especies de cerio y el color de la disolución oscilan entre el amarillo (debido a Ce^{4+}) y el incoloro (debido a Ce^{3+}). A continuación se muestra una ilustración esquemática:



- 2.1** **Escribe** la ecuación global de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (reacción BZ). Nota: en esta reacción, MA se oxida a CO_2 ; BrO_3^- se reduce a Br^- y Ce(IV) actúa como catalizador. 2.0 pt

Theory

A continuación se muestra el mecanismo de la reacción BZ (BMA – $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):

Proceso A	$\begin{cases} (1) \text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_1} 2\text{BrO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O} \\ (2) \text{BrO}_2^\cdot + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \\ (3) 2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_3} \text{BrO}_3^- + \text{HBrO} + \text{H}^+ \end{cases}$	$\begin{aligned} k_1 &= 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_2 &= 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_3 &= 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
Proceso B	$\begin{cases} (4) \text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_4} 2\text{HBrO} \\ (5) \text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_5} \text{HBrO} + \text{HBrO}_2 \\ (6) \text{HBrO} + \text{MA} \xrightarrow{k_6} \text{BMA} + \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	$\begin{aligned} k_4 &= 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_5 &= 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_6 &= 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$
Proceso C	$(7) \text{Ce}^{4+} + \text{BMA} \xrightarrow{k_7} \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{otros productos}$	$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

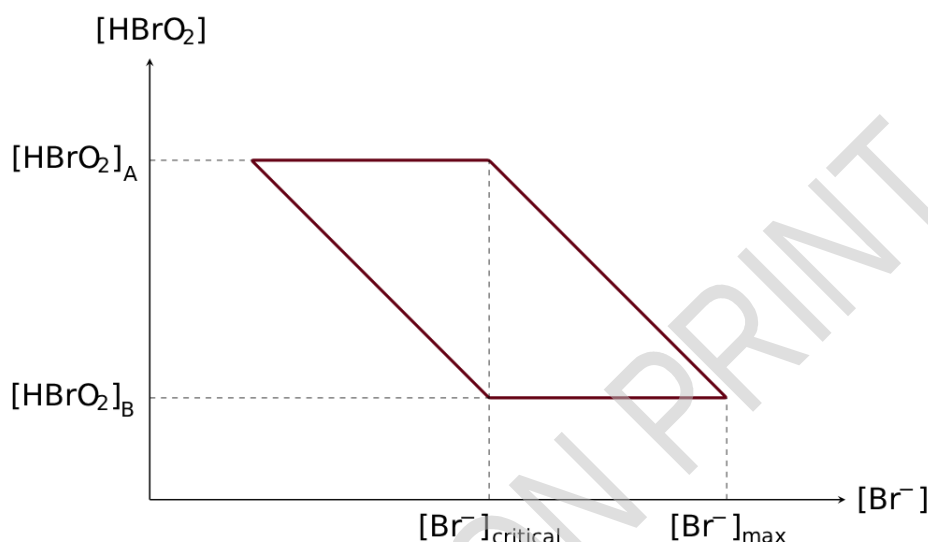
En la reacción BZ, **el proceso C** tiene lugar de forma continua, mientras que **los procesos A y B** se alternan entre sí. Supongamos que:

- cuando tiene lugar **el proceso A**, la disolución es amarilla y **el proceso B** prácticamente no se produce;
- cuando tiene lugar **el proceso B**, la disolución es incolora y **el proceso A** prácticamente no se produce;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- las concentraciones de los reactivos (excepto Ce^{4+}) y el pH se mantienen constantes a lo largo de toda la reacción BZ.

2.2 Utilizando la aproximación de estado estacionario, **calcula** las concentraciones molares estacionarias de HBrO_2 en **los procesos A y B**, $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ y $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$. 11.0 pt

Si no has podido calcular $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ y $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$, puedes utilizar los valores $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$ para los siguientes cálculos.

Durante la reacción BZ, las concentraciones de HBrO_2 y Br^- oscilan de forma estrictamente relacionada entre sí, tal y como se muestra en el diagrama de fases de $[\text{HBrO}_2]$ frente a $[\text{Br}^-]$:



Aquí $[\text{Br}^-]_{\text{máx}}$ es la concentración máxima y $[\text{Br}^-]_{\text{crítica}}$ es la concentración crítica de Br^- en la que se produce un cambio en los procesos, de **A** a **B** o de **B** a **A**. Para pasar del **proceso A** al **proceso B**, la velocidad de reacción del paso elemental (4) debe superar a la del paso elemental (1), y viceversa.

2.3 Calcular $[\text{Br}^-]_{\text{crítica}}$.

4.0 pt

Si no has podido calcular $[\text{Br}^-]_{\text{crítica}}$, utiliza $[\text{Br}^-]_{\text{crítica}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ para los siguientes cálculos.

2.4 ¿En qué dirección del diagrama de fases de $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}^-]$ variarán las concentraciones de $[\text{HBrO}_2]$ y $[\text{Br}^-]$ con el paso del tiempo? Marca la casilla correcta.

2.0 pt

El sistema no recorre el diagrama de fases de $[\text{HBrO}_2]$ vs $[\text{Br}^-]$ a una velocidad constante; es decir, la concentración de $[\text{Br}^-]$ disminuye lentamente de $[\text{Br}^-]_{\text{máx}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ a $[\text{Br}^-]_{\text{crítica}}$, y luego vuelve a alcanzar $[\text{Br}^-]_{\text{máx}}$ casi de inmediato.

2.5 Calcula, a partir de los datos, el período de oscilación, τ , de la reacción BZ, en segundos.

9.0 pt

- 2.6** ¿Qué efecto se producirá si se llevan a cabo las siguientes acciones **(1-4)** en un sistema abierto en el que se está produciendo una reacción BZ? **Marca** sólo una casilla **(a-e)** para cada caso. 4.0 pt

- | | |
|--|---|
| 1. Añadir una pequeña cantidad de Ce^{4+} durante el proceso A . | <div>[a] prolonga el proceso A
[b] prolonga el proceso B
[c] El proceso A cambia al proceso B
[d] El proceso B cambia al proceso A
[e] las oscilaciones cesan</div> |
| 2. Añadir una pequeña cantidad de Ag^+ durante el proceso B . | |
| 3. Añadir una pequeña cantidad de Br^- durante el proceso B . | |
| 4. Adición continua de Br^- . | |

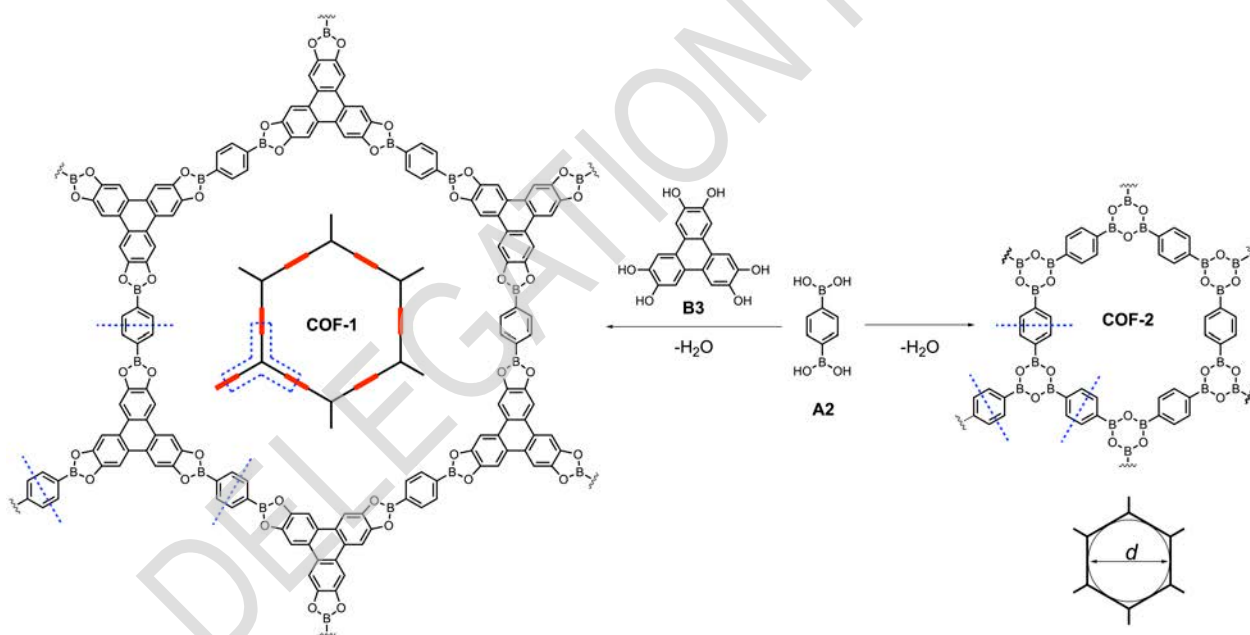
- 2.7** ¿Qué gráfico ilustra cualitativamente la tasa de variación de la energía ($\frac{dG}{dt}$) de Gibbs de un sistema **cerrado** en el que se produce una reacción oscilatoria? **Marca** la casilla correcta. 3.0 pt

T3. La química reticular

7 %							
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Las estructuras orgánicas covalentes (COF) son una clase de polímeros que forman estructuras bidimensionales o tridimensionales mediante reacciones entre precursores orgánicos, lo que da lugar a enlaces covalentes y permite obtener materiales porosos y cristalinos. En la figura siguiente se muestran dos ejemplos de estructuras COF bidimensionales de tipo panal de abeja formadas por anillos de éster de boronato y boroxina (las unidades repetitivas se indican en la figura mediante líneas discontinuas).

Las líneas gruesas negras y rojas representan diferentes bloques de construcción en todas las figuras topológicas de los COF.



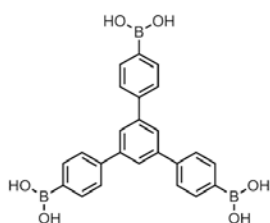
- 3.1** Determina la fórmula empírica de **COF-1** y calcula el porcentaje en masa (% con dos decimales) de carbono en **COF-1**. 2.0 pt

3.2 **Calcula** el diámetro interno, d , en Å, del panel de abeja para **COF-2**, partiendo de los siguientes supuestos: 3.0 pt

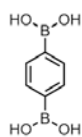
- C-C/C=C (arenos) = 1,39 Å
- C-B = 1,56 Å
- B-O = 1,38 Å
- Ten en cuenta que el diámetro, d , de un círculo inscrito en un hexágono viene dado por $d = \sqrt{3}a$, donde a es la longitud del lado del hexágono.
- No tengas en cuenta la anchura de los enlaces.

Theory

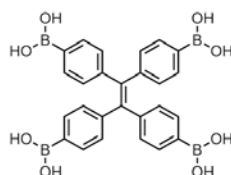
Las estructuras que se muestran a continuación pueden dar lugar a COFs en 2D y 3D. Para esta pregunta, considera únicamente la formación de COFs con ésteres de boronato, iminas y enlaces C=C mediante reacciones de condensación. **A-D** representan clases de compuestos con diferentes grupos funcionales.



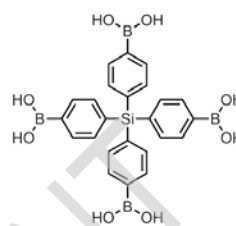
A1



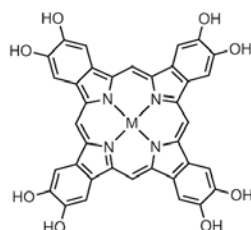
A2



A3



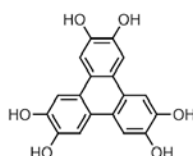
A4



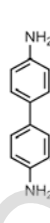
B1



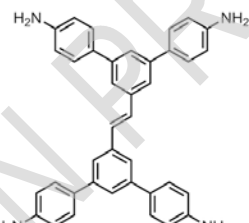
B2



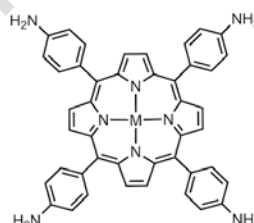
B3



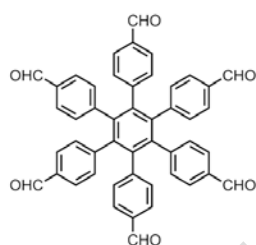
C1



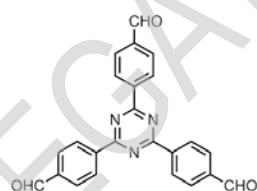
C2



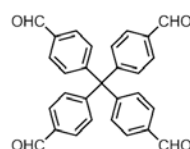
C3



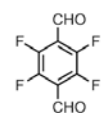
D1



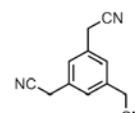
D2



D3



D4



E1



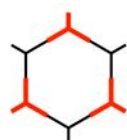
Tetragonal 1



Tetragonal 2



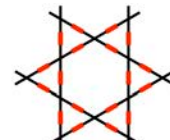
Hexagonal 1



Hexagonal 2



Trigonal



Kagome



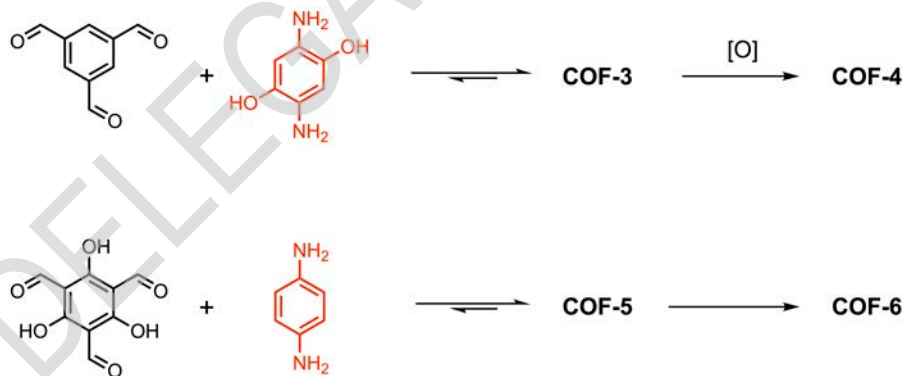
Tetrahedral

«Tetragonal» significa «Tetragonal», «Hexagonal» significa «Hexagonal», «Trigonal» significa «Trigonal», «Kagome» significa «Kagome» y «Tetrahedral» significa «Tetraédrico».

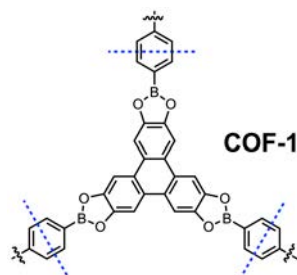
- 3.3** **Rellena todas las celdas de la tabla** con nuevos ejemplos de combinaciones de monómeros que den lugar a las topologías mostradas anteriormente, o con «XXX» si estás seguro de que no hay combinaciones adicionales que satisfagan esa topología. Tanto las combinaciones como las entradas «XXX» se puntuarán. Las respuestas incorrectas (tanto las combinaciones como las entradas «XXX») se penalizarán. Las celdas de la tabla que se dejen en blanco no se calificarán. 23.0 pt

Tetragonal 1	Tetragonal 2	Hexagonal 1	Hexagonal 2	Triangu- lar	Kagome	Tetra- hedral
		A2 + B3	E1 + D2		C2 + D4	

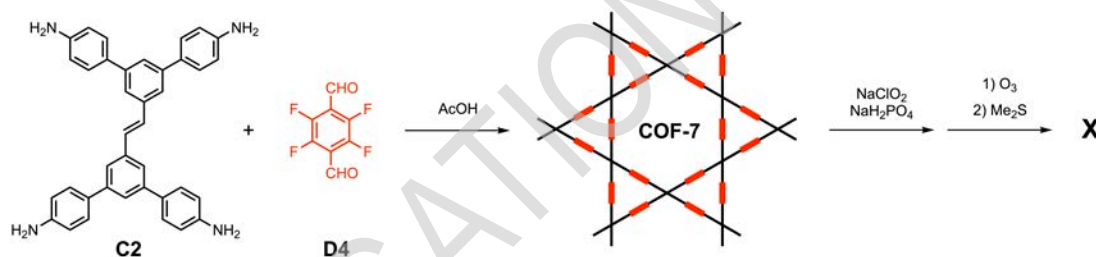
Aunque los compuestos COF basados en iminas se sintetizan fácilmente, también son vulnerables a la hidrólisis en condiciones ácidas y básicas. La adición de grupos hidroxilo a los monómeros de aldehído o amina puede solucionar este problema. El espectro IR de **COF-3** contiene bandas de tensión (*stretching*) correspondientes al grupo funcional imina, pero el de **COF-4** no. El **COF-4** contiene un tipo diferente de enlaces C=N, y el análisis elemental reveló como único cambio una pérdida de seis átomos de hidrógeno adicionales por unidad repetitiva en comparación con el **COF-3**. El **COF-5** se isomeriza irreversiblemente a **COF-6**, cuyo espectro IR no contenía bandas de tensión (*stretching*) de imina.



- 3.4** Dibuja las unidades de repetición para los **COFs 3 a 6**. Indica los bordes de cada unidad de repetición con una línea discontinua, tal y como se muestra para **COF-1** a continuación. 12.0 pt

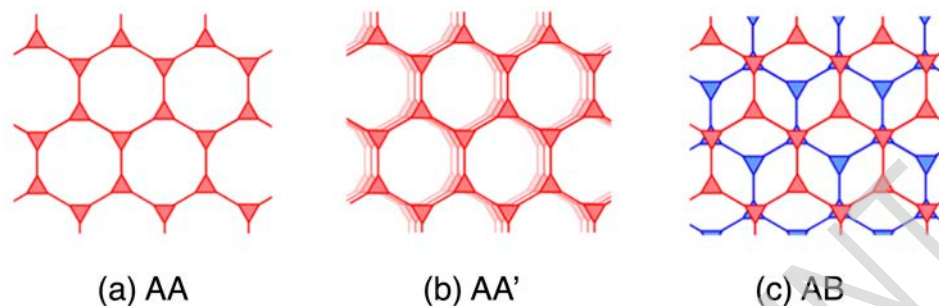


El macrociclo **X** se sintetizó mediante una modificación postsintética de **COF-7 (C2 + D4)**, seguida de una degradación.

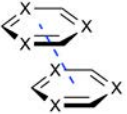


- 3.5** Dibuja la unidad de repetición más pequeña del macrociclo **X**. 6.0 pt

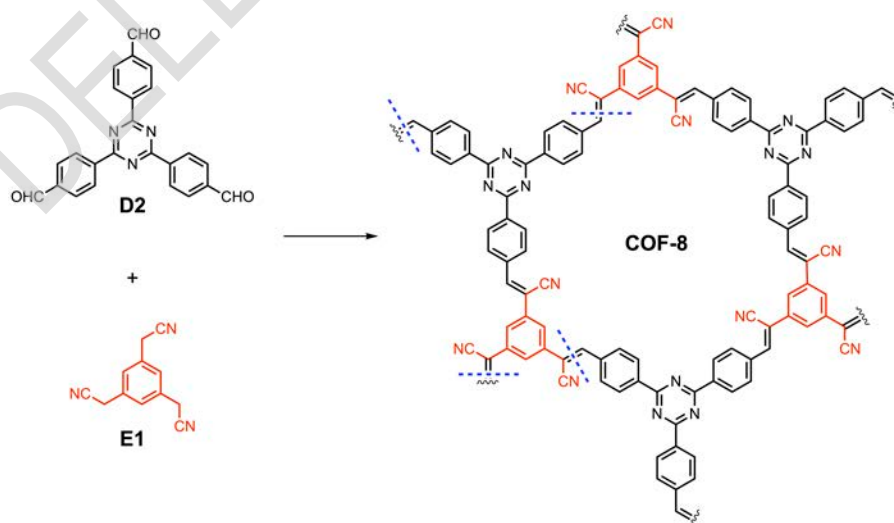
Las interacciones π - π dan lugar a diferentes modos de apilamiento de las capas de COF, algunos de los cuales se muestran a continuación.



En función de la geometría de apilamiento, la energía de interacción puede variar, tal y como se muestra a continuación.

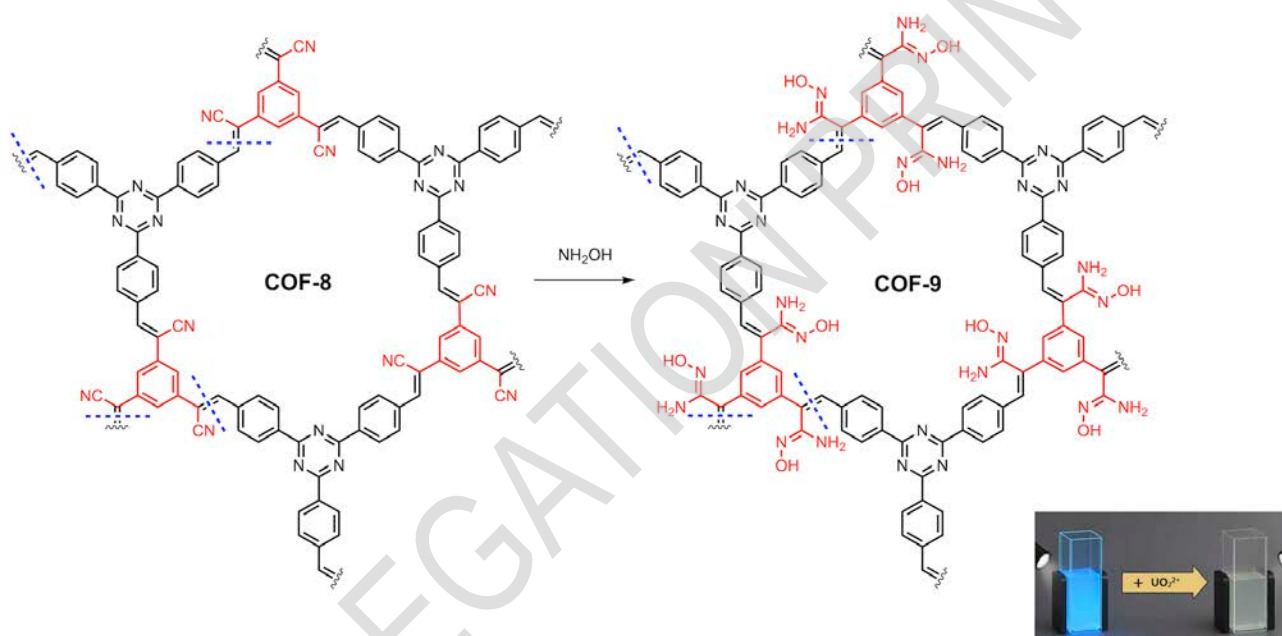
Geometría de la interacción	$E / \text{kJ mol}^{-1}$	
		
benceno ($X = \text{CH}$) - benceno (b-b)	-7,9	-12,6
benceno-triazina ($X = \text{N}$) (b-t)	-49,8	-55,6
triazinas-triazinas (t-t)	-6,7	-16,7

COF-8, sintetizado a partir de (**E1** + **D2**), destaca por su notable estabilidad. El modo **AA'** ligeramente desplazado de una bicapa **COF-8** presenta una energía de interacción de apilamiento π - π de $-67,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre dos capas de una unidad repetitiva.



- 3.6** Calcula la energía de apilamiento π - π entre dos capas de una unidad repetitiva de **COF-8**, para las disposiciones **AA, AB** y **AB'**. Supón que el apilamiento π - π sólo se produce entre unidades aromáticas. 12.0 pt

COF-9, obtenido a partir de **COF-8**, adsorbe iones de UO_2^{2+} y pierde su fluorescencia. En un experimento, una suspensión de 5,000 mg de **COF-9** en una solución de $19,90 \text{ mg dm}^{-3} \text{ UO}_2^{2+}$ (200,0 mL) se filtró una vez había alcanzado el equilibrio. La concentración final de UO_2^{2+} fue de $9,225 \text{ mg dm}^{-3}$.



- 3.7** Calcula la capacidad de absorción en equilibrio a una temperatura dada (q_e) en mg g^{-1} de **COF-9**. Indica el número de UO_2^{2+} iones absorbidos por poro. Supón que todo el uranio se encuentra en forma de iones UO_2^{2+} . 5.0 pt

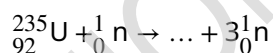
T4. El pasado nuclear de Uzbekistán

6 %									
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

El uranio natural está compuesto principalmente por dos isótopos, ^{235}U y ^{238}U . ^{235}U es el responsable de mantener las reacciones de fisión nuclear.

4.1 Calcula la abundancia atómica de ^{235}U en el uranio natural, suponiendo que está compuesto únicamente por los isótopos ^{235}U (235,04 u.a.) y ^{238}U (238,05 u.a.). 2.0 pt

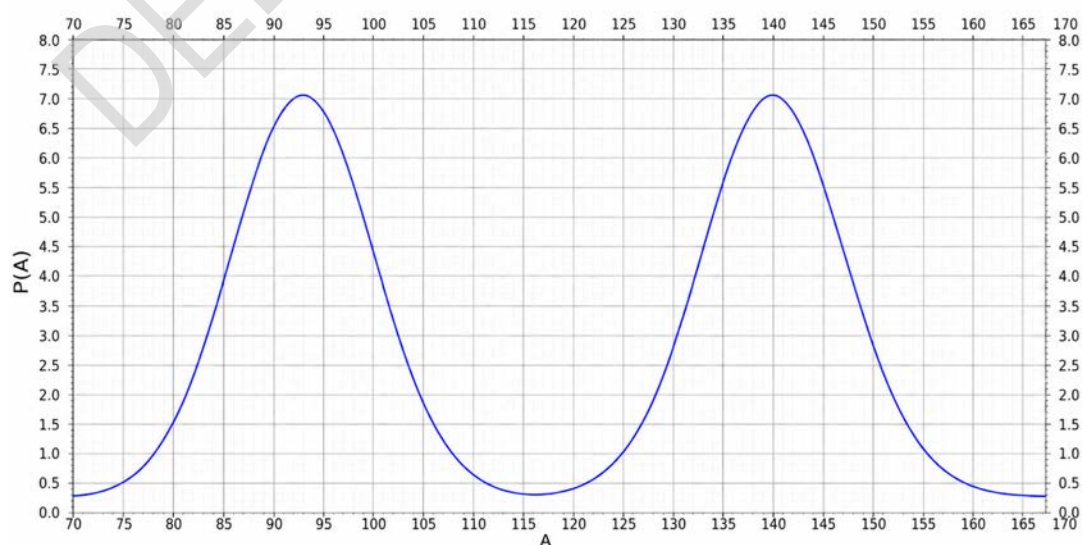
La reacción principal que tiene lugar en las centrales nucleares es aquella en ^{235}U la que un átomo absorbe un neutrón y sufre fisión, liberando energía y produciendo tres neutrones adicionales, lo que permite mantener una reacción en cadena.



Los neutrones que provocan la reacción en cadena se producen de varias formas:

- Reacción de ^{11}B con partículas α en el interior del núcleo del reactor
- Interacción de rayos γ con los núcleos de ^2D presentes en el agua de refrigeración del reactor
- Reacción de ^9Be con partículas α producidas en una fuente de neutrones instalada externamente.

4.2 Escribe las ecuaciones de las reacciones nucleares correspondientes a (a), (b) y (c). 3.0 pt



El gráfico anterior muestra el rendimiento porcentual, $P(A)$, de los productos de fisión en función del número másico, A , resultantes de ^{235}U la fisión.

- 4.3** **Escribe** la ecuación de fisión nuclear más habitual para la división de ^{235}U tras la absorción de un neutrón. El par de elementos que se forma en esta reacción pertenece al mismo grupo de la tabla periódica. 3.0 pt

- 4.4** **Calcula** la energía liberada en esta reacción (ΔE , MeV), si la energía de enlace de $BE(^{235}\text{U}) = 7,59$ MeV/nucleón y la energía de enlace media de los productos de fisión de $BE(\text{fis.}) = 8,45$ MeV/nucleón. *No tengas en cuenta la energía de enlace de los neutrones libres.* 2.0 pt

Los neutrones de fisión se producen con una energía media de 2 MeV y se frenan tras numerosas dispersiones con los núcleos. Tras varias colisiones, su velocidad disminuye hasta que su energía cinética media se equipara a la de los átomos o moléculas circundantes.

El **decremento logarítmico de la energía**, ξ , muestra la disminución media por colisión en el logaritmo de la energía del neutrón:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

E_{inicial} y E_{final} son las energías inicial y final de los neutrones por colisión.

ξ es una constante para cada tipo de material y no depende de la energía inicial del neutrón.

- 4.5** **Calcula** el número medio de colisiones necesarias, n_c , para reducir la velocidad de un neutrón de 2 MeV a 0,012 eV, utilizando agua como moderador. $\xi(\text{agua}) = 0,948$ 2.0 pt

En 1966, el yacimiento de gas *Urtabulak* sufrió una explosión incontrolada en un pozo de gas natural, lo que provocó la liberación de enormes volúmenes de metano en llamas.

- 4.6** **Calcula** $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol^{-1}) para la reacción de combustión de un mol de metano a 298 K. **Supón que** todas las especies se encuentran en estado gaseoso. Utiliza los datos termodinámicos que figuran a continuación 2.0 pt

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$	$-74,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, gas})$	$-241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$	$-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$
$C_P(\text{CH}_4)$	$35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{H}_2\text{O, gas})$	$34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{O}_2)$	$29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$C_P(\text{CO}_2)$	$37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Theory

Q4-3

Castellano (Spain)

Si no has obtenido la respuesta al ejercicio 4.6, utiliza $\Delta H_{298} = -750 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los cálculos siguientes.

- 4.7** Calcula $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol^{-1}) por mol de reacción de combustión del metano a 2000 K. Supón que todas las especies están en estado gaseoso. 2.0 pt

Si no has obtenido la respuesta al ejercicio 4.7, utiliza $\Delta H_{2000} = -700 \text{ kJ mol}^{-1}$ para los cálculos siguientes.

Supongamos que el metano sale del pozo a una presión de 101,325 kPa y una temperatura de 298 K, con un caudal volumétrico $Q = 2,2 \times 10^5 \text{ m}^3$ antes de que se inflame causando fuego.

- 4.8** Calcula la energía total liberada al día, E (J/día^{-1}), mediante la combustión isotérmica completa del metano a $T = 2000 \text{ K}$. 2.0 pt

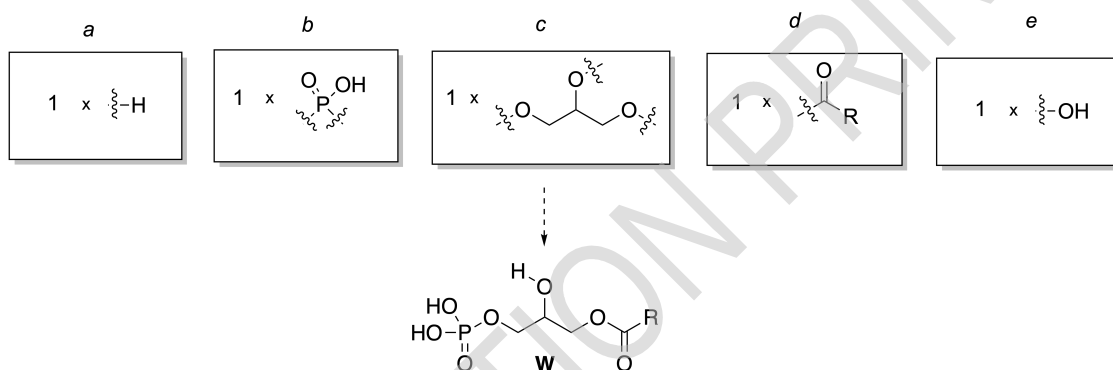
La fuga de gas en *Urtabulak* se detuvo mediante la detonación de una explosión nuclear subterránea equivalente a 30 kilotones de TNT, que provocó el derrumbe del embalse y selló la fuga. 1 tonelada equivalente de TNT equivale a 4,184 GJ de energía.

- 4.9** Utilizando el valor del apartado **4.4**, calcula el número total de fisiones, TN , durante la explosión nuclear. Calcula la masa, m , del uranio enriquecido utilizado en la explosión (en kg), suponiendo que contenía un 90 % en masa del isótopo ^{235}U y que el 33 % de este ^{235}U sufrió fisión. 4.0 pt
- Si no has obtenido una respuesta para el punto 4.4, utiliza $\Delta E = 200 \text{ MeV}$.*

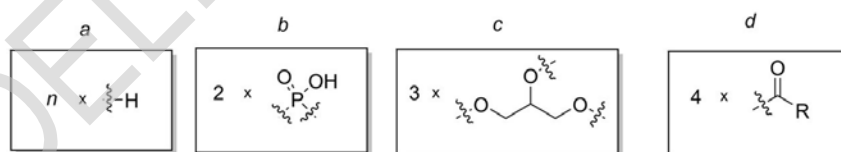
T5. Cardiolipinas

6 %						
5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

En este ejercicio se te pide que seas creativo y construyas moléculas a partir de fragmentos. Por ejemplo, si tienes que dibujar un fosfolípido quiral como **el W** utilizando los fragmentos *a-e*, puedes construirlo tal y como se muestra a continuación.



Las cardiolipinas son una familia de fosfolípidos acíclicos que se diferencian por sus residuos de ácidos grasos. Son esenciales para la producción de energía y la estabilidad de las membranas. Los defectos pueden provocar determinadas enfermedades. **La molécula PL1** pertenece a esta familia. Utilizando únicamente los elementos estructurales *a-d* en las cantidades indicadas a continuación, es posible sintetizar la forma no ionizada de **la molécula PL1**. R es un sustituyente hidrocarbonado en la estructura del ácido graso.



PL1 no contiene ningún enlace de peróxido.

- 5.1** **Marca** la afirmación correcta sobre el valor de n (número de fragmentos de tipo *a*). 1.0 pt
- (a) n es un número par,
 - (b) n es un número impar,
 - (c) n puede ser tanto un número impar como uno par.

Algunas cardiolipinas son moléculas quirales, aunque contengan cuatro residuos de ácidos grasos idénticos, como en el caso de **PL1**. Uno de los enantiómeros de **PL1** se encuentra en procariotas y eucariotas, y el otro solo en arqueas. Todos los demás diastereómeros de **PL1** son moléculas aquirales, ya que tienen un plano de simetría. No se debe considerar la quiralidad de los átomos de fósforo como centros

estereogénicos.

PLEI compuesto 1 es un ácido diprotónico con los mismos grupos ácidos. Su segunda desprotonación es menos favorable ($pK_{a2} \gg pK_{a1}$) debido a la estructura especial y estable del monoanión **Y**.

- 5.2 Dibuja** la estructura de uno de los enantiómeros de **PL1**. **Dibuja** la estructura de **Y** de forma que se aprecie la estabilización que explica la diferencia entre pK_{a1} y pK_{a2} . Utiliza la abreviatura R para los residuos de ácidos grasos. 6.0 pt

DELEGATION PRINT

Se llevó a cabo una serie de experimentos para identificar el ácido graso (RCOOH) presente en **PL1**, que se encuentra predominantemente en el corazón de los mamíferos. Durante la ozonólisis reductiva, el RCOOH forma tres productos orgánicos diferentes en cantidades equimolares.

- 5.3** Determina la fórmula molecular del ácido graso (RCOOH), si la forma no ionizada de **PL1** contiene en total 255 enlaces σ y π entre átomos. Justifica tu respuesta con cálculos. 4.0 pt

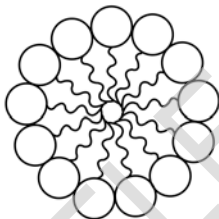
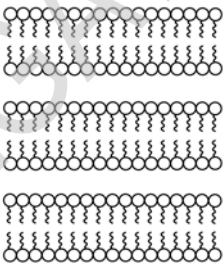
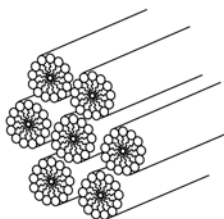
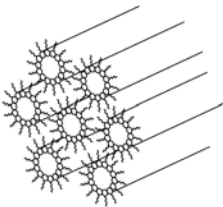
*Si no has podido encontrar la fórmula estructural del compuesto **PL1**, puedes utilizar los fragmentos a-d del apartado 5.1.*

100 g de RCOOH reaccionan con 181,0 g de yodo. El RCOOH también reacciona de forma similar con **X** y forma un aducto con una fracción másica de yodo del 36,57 %.

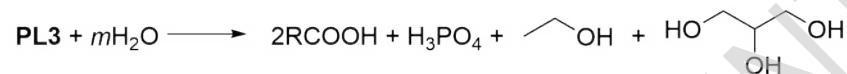
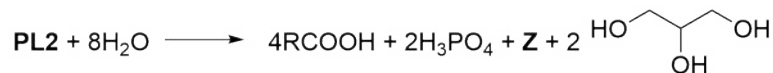
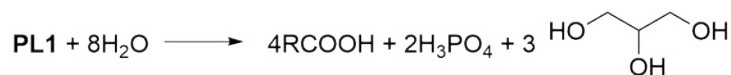
- 5.4** Determina la fórmula molecular de **X**. Justifica tu respuesta con cálculos. 2.0 pt

El comportamiento de fase de **PL1** depende del pH. En condiciones fisiológicas, **PL1** es un dianión y forma una fase lamelar.

- 5.5** ¿Qué fase lipídica forma **PL1** cuando sus dos residuos ácidos están protonados? 2.0 pt
Ten en cuenta que no es necesario conocer la estructura de **PL1** para resolver esta pregunta.
Marca la respuesta correcta.

			
(a) micelar	(b) lamelar	(c) hexagonal	(d) hexagonal inverso

Las siguientes ecuaciones de reacción equilibradas muestran la hidrólisis de los fosfolípidos **PL1-PL3**:



- La forma no ionizada de **PL2** contiene en total 254 enlaces σ y π entre átomos. Es una molécula quiral y más simétrica que **PL1**.
- **Z** contiene únicamente C, H y O; y no reacciona con H_2 en presencia de un catalizador,
- El fosfolípido **PL3** es una molécula cargada a valores de pH fisiológicos y existe como un par de enantiómeros.

5.6 **Dibuja** las estructuras de **PL2** y **PL3** utilizando R para representar los residuos de ácidos grasos. **Indica** la estereoquímica cuando sea pertinente. 3.0 pt

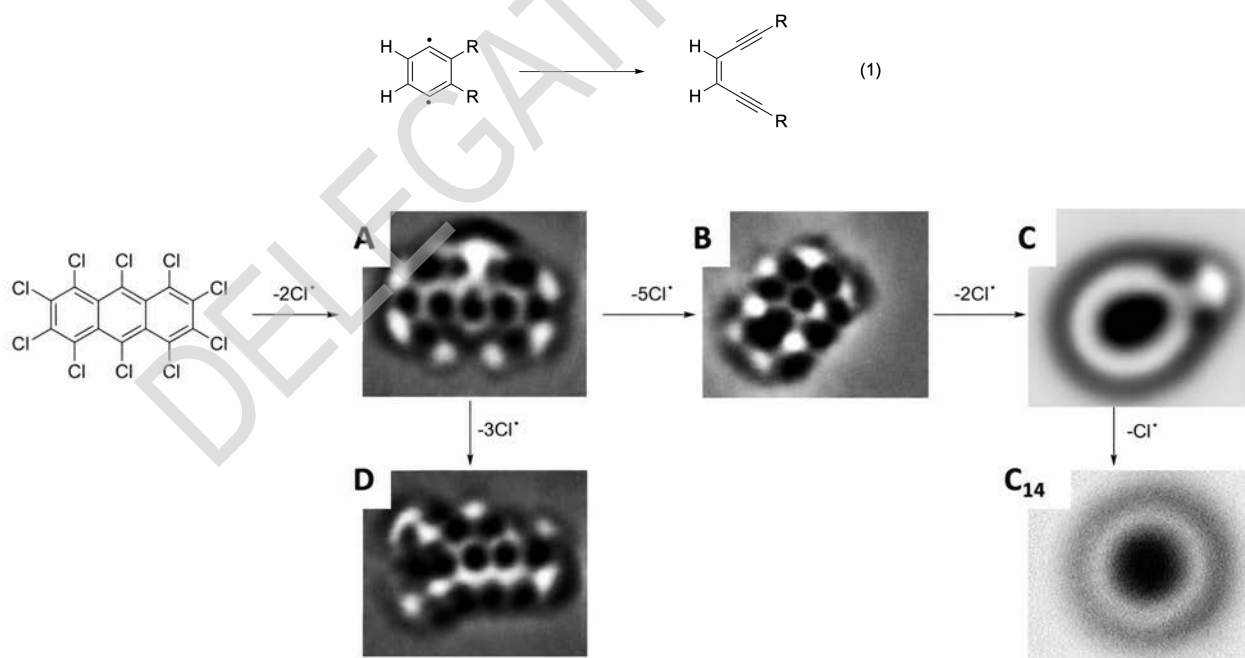
T6. Nanoanillas de carbono

7%							
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

En 2019 se detectó C_{18} , el primer ejemplo de una nueva clase de alótopos del carbono (C_n), denominados ciclo[n]carburos. Los ciclo[n]carburos son compuestos monocíclicos, compuestos íntegramente de carbono, con una elevada energía de deformación y baja estabilidad. Pueden generarse y analizarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) con resolución de enlaces. Los ciclo[n]carburos presentan interesantes propiedades aromáticas basadas en sus sistemas π . C_{13} presenta tripletes ($^3C_{13}$, espín $S = 1$) y de singlete ($^1C_{13}$, espín $S = 0$).

- 6.1** π Según la regla de Hückel, **completa** la tabla con el número de sistemas aromáticos (**A**) y antiaromáticos (**AA**) distintos presentes en cada uno de C_{18} , C_{16} , $^3C_{13}$, y $^1C_{13}$. **Rellena todos los espacios en blanco.** 10.0 pt

Posteriormente, se generaron los ciclo[n]carburos C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{20} y C_{26} , mediante una combinación de reacciones de deshalogenación y de retro-Bergman (1) en una superficie. A continuación se muestran las imágenes de AFM tomadas durante la síntesis de C_{14} :

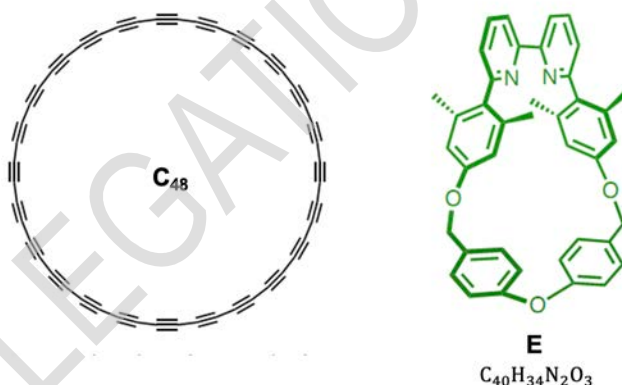


- 6.2** **Dibuja** las estructuras **B-D**. Ten en cuenta que pueden contener uno o más electrones no apareados. La estructura de **A** se ofrece a modo de ejemplo. 11.0 pt

- 6.3** Los voltajes aplicados durante la síntesis mediada por AFM de C_n pueden variar. 2.0 pt
Utilizando las energías de enlace C-X indicadas, **elige** el halógeno o halógenos posibles en el reactivo halogenado para la síntesis de C_{18} mediante una reacción retro-Bergman con un voltaje de 2,5 V actuando sobre los electrones.

Enlace (C-X)	Energía de disociación del enlace / kJ mol^{-1}
C-F	467
C-Cl	346
C-Br	290
C-I	228

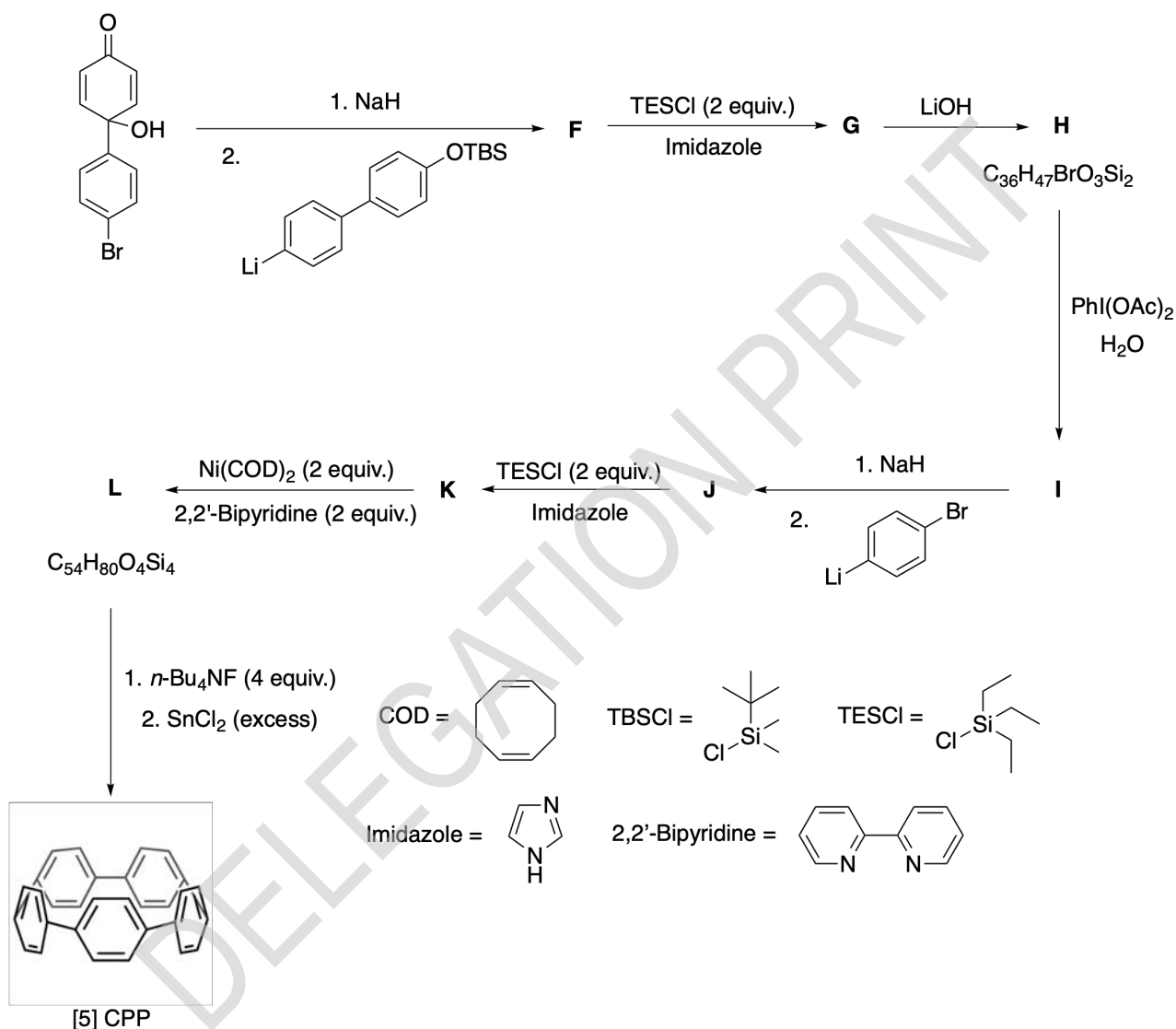
En 2025 se sintetizó el primer ciclo[48]carbono relativamente estable. La molécula se estabilizó mediante catenación (formando anillos entrelazados) con el macrociclo **E** y se caracterizó por primera vez mediante espectrometría de masas por electrospray en modo positivo.



- 6.4** En el espectro de masas obtenido se observaron cuatro picos intensos con m/z : 12.0 pt
591, 783, 879 y 1174. **Indica** la identidad de estos iones. **Utiliza** masas atómicas enteras y **supón que** no se produjo fragmentación. Se ofrece como ejemplo el ion correspondiente a $m/z = 591$.

Theory

El cicloparafenileno (CPP) es otra molécula cíclica con una alta tensión, conocida comúnmente como «nanoanillo (*nanohoop*) de carbono». A continuación se muestra la síntesis del miembro más pequeño conocido, el [5]CPP, en la que $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ actúa como oxidante de dos electrones.



(equiv. = Equivalente, excess = Exceso)

6.5 Dibuja las estructuras de F-L.

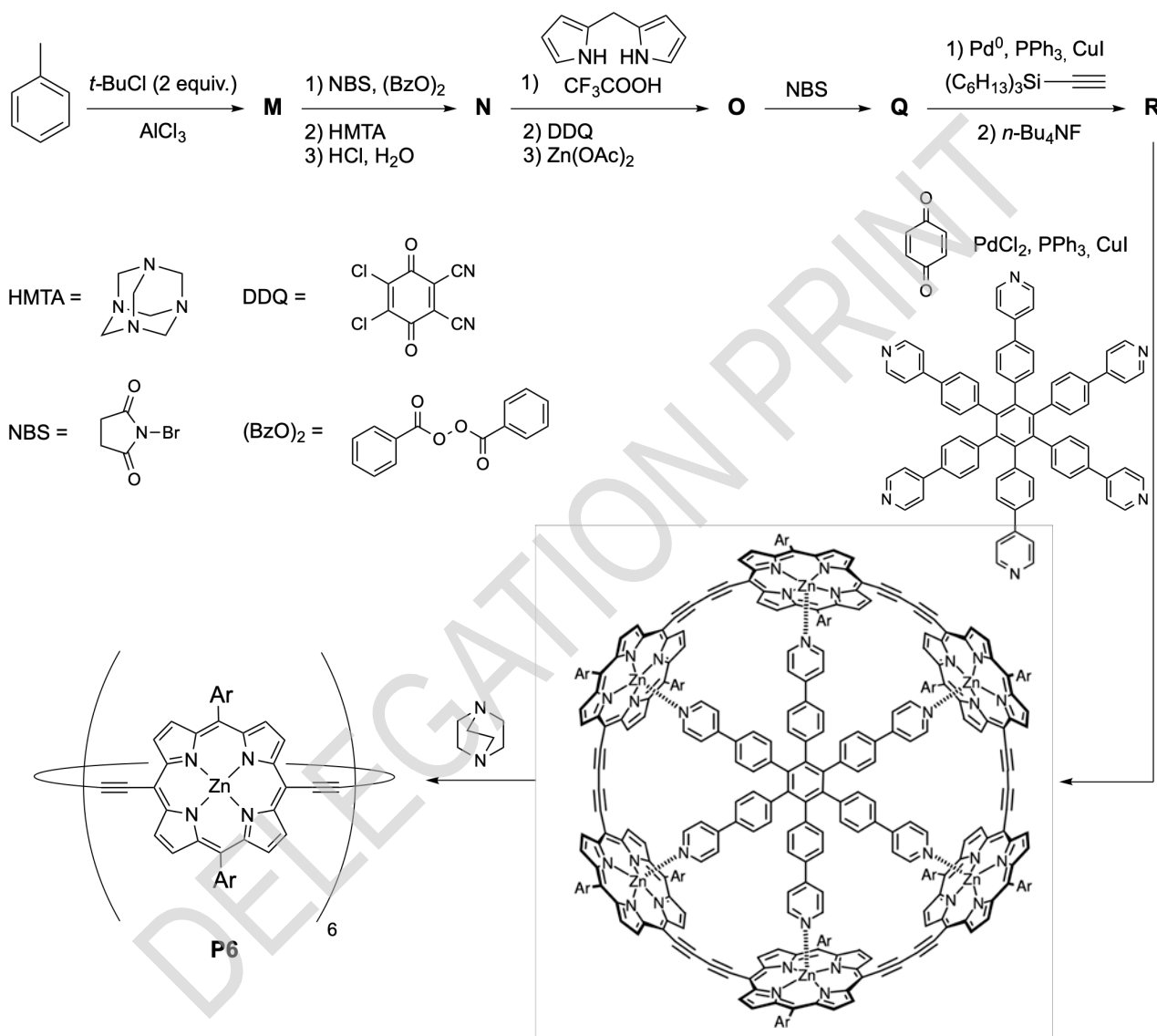
24.0 pt

Theory

Q6-4

Castellano (Spain)

Se han fabricado nanocintas (*nanobelts*) de última generación a partir de anillos de porfirina y enlaces triples mediante el método de síntesis por plantilla. *Pista: M* es el producto termodinámico y tiene cuatro tipos de protones.

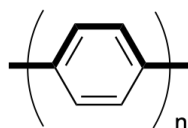


(equiv. = Equivalente)

6.6 Dibuja las estructuras de **M-R**.

20.0 pt

Cuando los anillos aromáticos se unen para formar un macrociclo, la oxidación o la reducción pueden dar lugar a una aromaticidad global, en la que los electrones π se deslocalizan alrededor de todo el macrociclo. Sólo participa en esta deslocalización el sistema π que forma la ruta conjugada continua alrededor del anillo. A modo de ejemplo, los [n]CPP pueden volverse globalmente aromáticos tras la adición o la eliminación de electrones. El número de electrones π se cuenta únicamente a lo largo de la vía resaltada en **negrita** que se muestra a continuación.



Cuando **P6** se oxida, puede presentar aromaticidad global y antiaromaticidad global.

- | | | |
|------------|--|--------|
| 6.7 | Según la regla de Hückel, determina el número mínimo de electrones, $n(e)$, que deben eliminarse de P6 para lograr la aromaticidad global. Indica el número total de electrones π , $n(t)$, en el sistema aromático global. | 4.0 pt |
|------------|--|--------|

T7. Fijación de nitrógeno

7 %							
7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

El proceso Haber-Bosch es el principal método industrial para la producción de amoníaco. A continuación se muestra un esquema simplificado de una planta de síntesis de amoníaco.

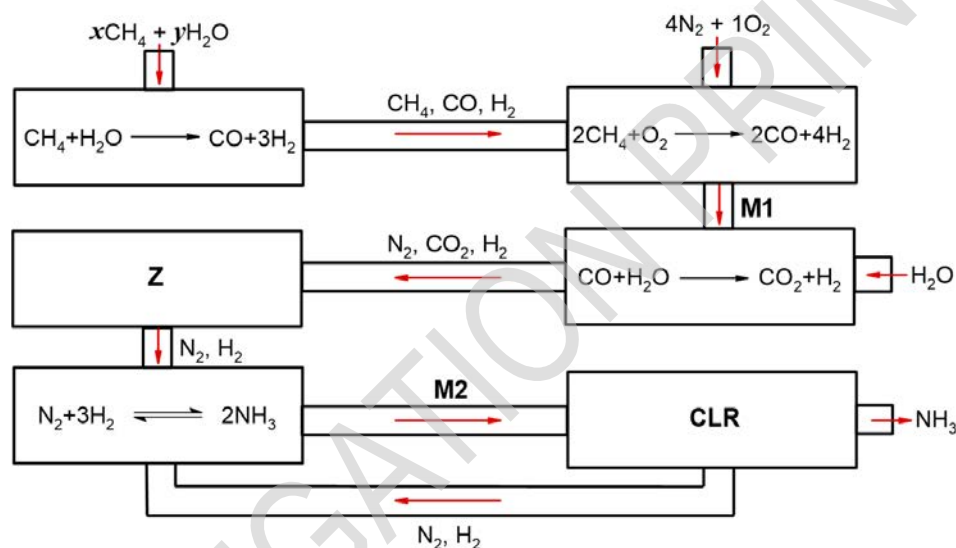


Fig. 1. M1 - Mezcla 1, M2 - Mezcla 2, depurador de dióxido de carbono Z – CO₂, enfriador CLR

En los siguientes cálculos, supongamos que todas las reacciones de **Fig. 1**, excepto la formación de NH₃, son cuantitativas.

- 7.1** Marca los gases que contienen M1 y M2; y marca la relación correcta entre x e y . 3.0 pt

En la planta *Navoiyazot* de Uzbekistán se ha puesto en marcha un complejo de producción de amoníaco con una capacidad de 660,000 toneladas al año, que funciona con un 97.0% de rendimiento global.

- 7.2** Calcula la masa de CH₄ (toneladas) necesaria anualmente para producir 660,000 toneladas de amoníaco, si la planta *Navoiyazot* funciona según se muestra en la **Fig. 1**. 8.0 pt

Theory

Consideremos un modelo de un sistema de reacción real que incluye la recirculación de reactivos. Se trata de un sistema abierto que funciona de forma cíclica. Cada ciclo consta de cuatro pasos:

1. Tras cada ciclo, se introduce en el reactor una mezcla estequiométrica $N_2 : H_2 = 1 : 3$ con una cantidad total de n_0 mol.
2. La reacción se desarrolla con un rendimiento constante de $\eta = 0,150$.
3. El amoníaco se separa mediante licuefacción.
4. Los gases que no han reaccionado se devuelven al reactor.

El ciclo se repite hasta alcanzar el rendimiento total deseado.

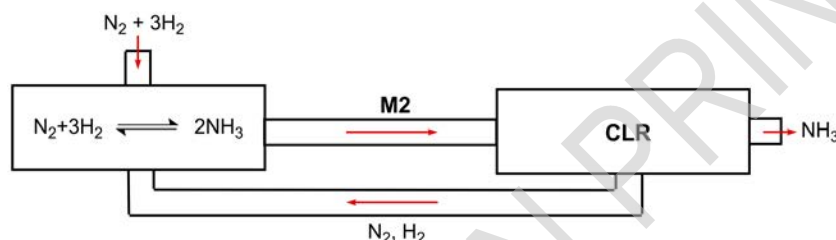
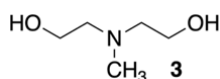


Fig. 2. M2. – Mezcla 2, CLR - más fría.

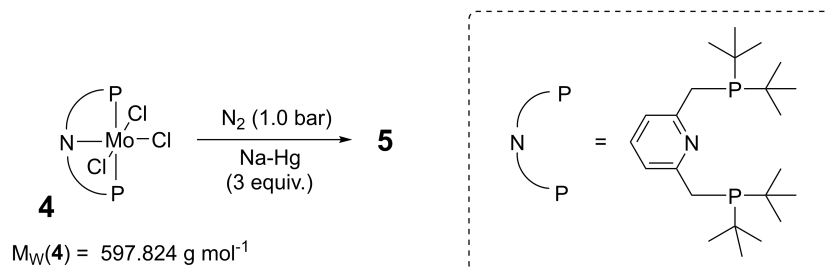
- 7.3** a) **Calcula** la cantidad de nitrógeno presente en el sistema tras el ciclo 58 (antes de añadir la 59ª porción de la mezcla), si $n_0 = 4$ mol. **Indica** el resultado con 4 decimales. *Pista: es necesario utilizar una fórmula para calcular la suma de los términos de una progresión geométrica.* 15.0 pt
 b) **Calcula** el número de ciclos necesarios para aumentar el rendimiento **total** del 15,0 % al 97,0 %.

Se está utilizando una disolución acuosa de **3** para eliminar CO_2 de la mezcla.



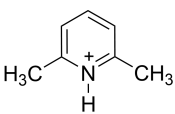
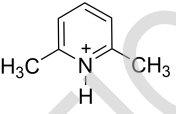
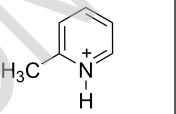
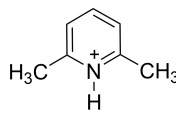
- 7.4** **Escribe** la ecuación de esta reacción. 3.0 pt

El compuesto de coordinación o complejo **5** se obtiene mediante la fijación del nitrógeno molecular según el esquema que figura a continuación.

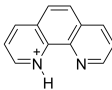
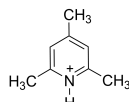
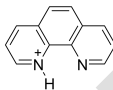


7.5 Dibuja la estructura del complejo **5** utilizando un esquema simplificado para el ligando. Ten en cuenta que 1,00 g del **4** reaccionarán estequiométricamente con 94,97 cm³ de N₂ a 273,15 K y 1,0 bar. 6.0 pt

Se examinó el efecto de diferentes reductores y aditivos sobre el rendimiento de NH₃. A continuación se presentan las diferentes combinaciones de Red y Ad, sus respectivos valores de E° y pK_a , junto con el rendimiento resultante NH₃.

#	1	2	3	4
Red				
E° (V)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
Ad	 CF ₃ SO ₃ ⁻	 Cl ⁻	 CF ₃ SO ₃ ⁻	 CF ₃ SO ₃ ⁻
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
NH ₃ yield (mole)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 Ordena las siguientes combinaciones **Red/Ad** denominadas **A-D** según el descenso en el rendimiento de amoníaco. 6.0 pt

#	A	B	C	D	
Red					
E° (V)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10	
Ad	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	 CF_3SO_3^-	
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6	

La fijación de nitrógeno también puede lograrse mediante nitruros binarios (compuestos que contienen N^{3-}). Dichos nitruros **7**, **8** y **9** se obtuvieron a partir de elementos puros. Al calentarlos junto con SiO_2 , se forman cristales rojos de un compuesto estable **10** como único producto. La fórmula mínima posible que describe la estructura del compuesto **10** es $\text{Q}_\alpha\text{R}_\beta\text{S}_2\text{T}[\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]$. Además:

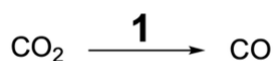
- Las fracciones másicas de nitrógeno son $w(\text{N})_7 = 9,16\%$, $w(\text{N})_8 = 18,90\%$ y $w(\text{N})_9 = 39,94\%$
- Q** y **R** son cationes metálicos en su estado de oxidación más elevado.
- S** es un anión monoatómico.
- T** es un anión con configuración tetraédrica.
- Para la formación cuantitativa de **10**, la relación de masas **7** : **8** : **9** : $\text{SiO}_2 = 5,09 : 2,96 : 3,27 : 1,00$.

7.7 Determina las fórmulas empíricas de **los compuestos del 7 al 10**. Indica la composición de los aniones **S** y **T**. 13.0 pt

T8. Reciclaje del dióxido de carbono

7 %										
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8,10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

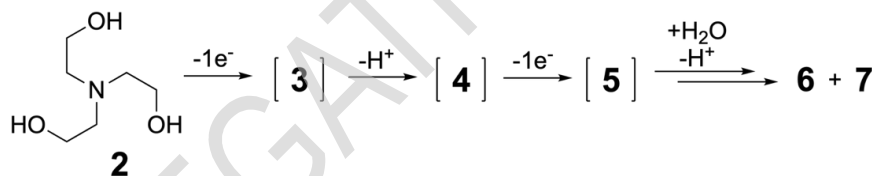
La eliminación del gas CO₂ de la atmósfera es fundamental para combatir el cambio climático. Una solución prometedora es la reducción fotocatalítica de CO₂ a CO mediante el catalizador molecular **1**.



8.1 Escribe la semirreacción de la reducción de CO₂ a CO en un medio ácido.

2.0 pt

La reacción de oxidación conjugada tiene lugar con el reductor de sacrificio **2** en disolución acuosa, siguiendo el siguiente mecanismo:

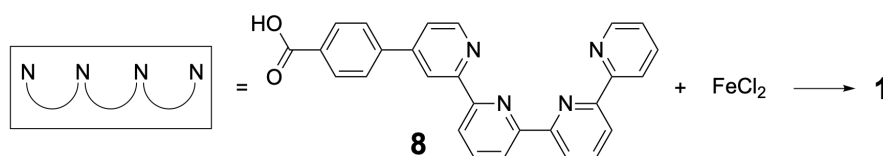


Las especies **3**, **4** y **5** son intermedios iónicos y radicales de vida corta. La especie **7** da lugar a un espejo de plata con la prueba de [Ag(NH₃)₂]OH.

8.2 Dibuja las estructuras de los números del **3-7**.

16.0 pt

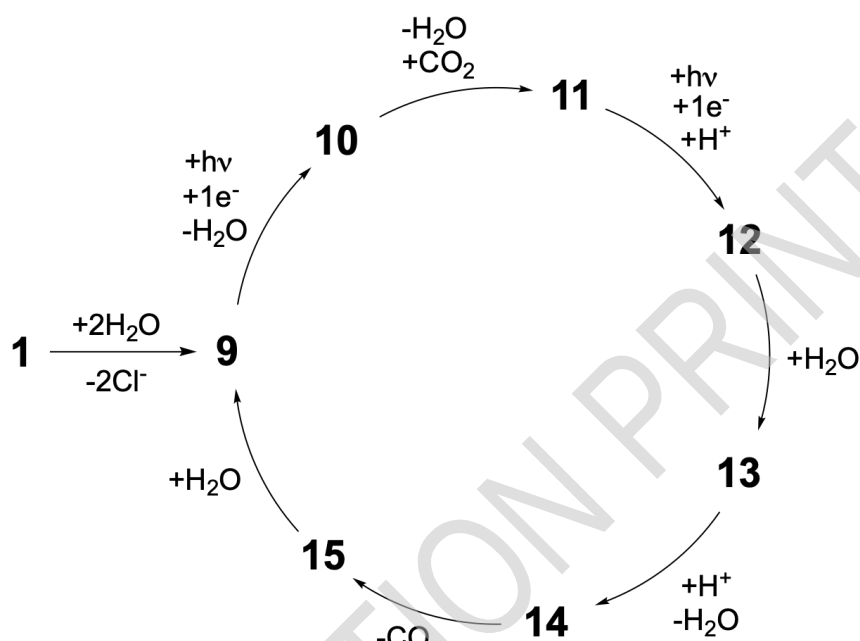
El catalizador **1** puede sintetizarse mediante la siguiente reacción.



8.3 Marca la geometría correcta para la estructura de **1**.

2.0 pt

Cuando se carga **1** sobre un material de soporte de nitruro de carbono cristalino (C_3N_4), puede reducirse CO_2 mediante el siguiente mecanismo.



8.4 Dibuja las estructuras de **9-15**. Utiliza la estructura esquemática del ligando **8** que se muestra más arriba. Para **las estructuras 9-15, indica** el estado de oxidación, OS , el número de coordinación, CN , y el número de electrones de valencia, VE , del Fe, junto con la carga total de las estructuras complejas correspondientes, Z . Nota: En la hoja de respuestas se proporciona parte de la información. 29.0 pt

8.5 Calcula el número de moléculas catalíticas por nm^2 , N_{cat} , de C_3N_4 cargado con **1**, cuando la fracción másica del catalizador, $\omega_{cat} = 3,8 \%$, si el área superficial específica de C_3N_4 es $17,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. $M_{cat} = 557,21 \text{ g mol}^{-1}$. 5.0 pt

La frecuencia de renovación de un catalizador (TOF, *Turnover Frequency*) es el número de moléculas de producto formadas por cada molécula de catalizador activa por hora. Bajo iluminación LED ($\lambda = 390 \text{ nm}$) con una potencia de 50 mW , se observó un valor de TOF de 8 h^{-1} para 10 mg de C_3N_4 , cargado con **1**, con un rendimiento ω_{cat} cuántico del $3,8 \%$

A continuación se muestra la fórmula para calcular el rendimiento cuántico:

$$\varphi = \frac{\text{número de electrones transferidos}}{\text{número de fotones incidentes}} \cdot 100\%$$

Theory



Q8-3

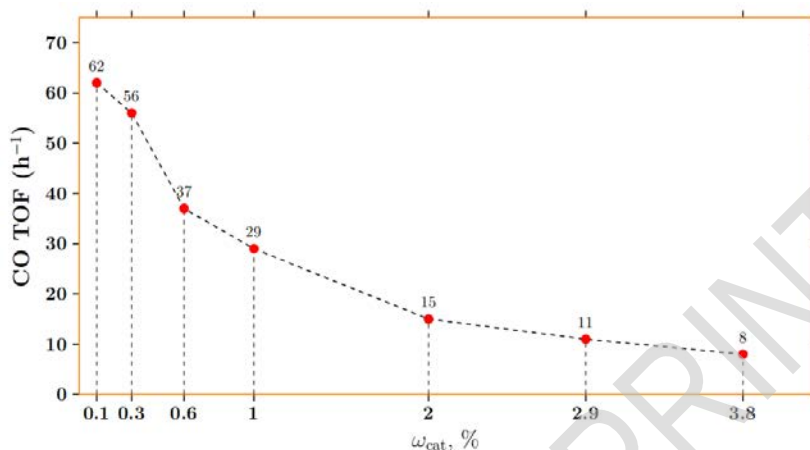
Castellano (Spain)

8.6 Calcula el rendimiento cuántico, $\varphi(\%)$, para la formación de CO.

10.0 pt

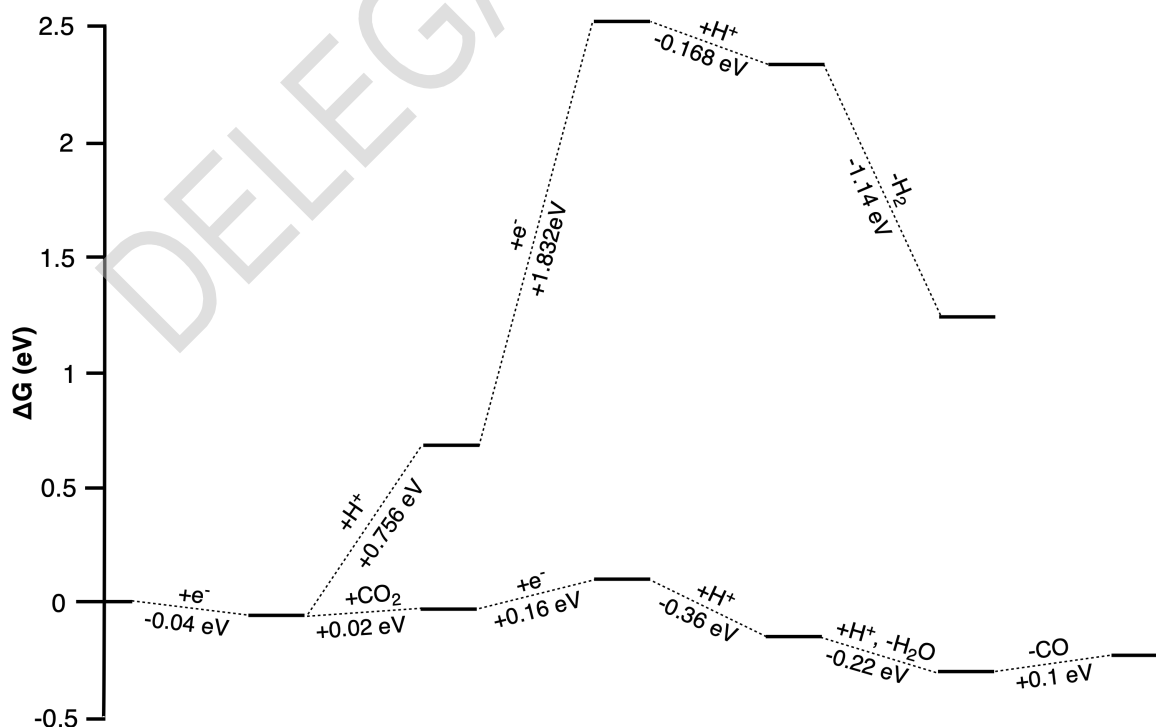
DELEGATION PRINT

El siguiente diagrama muestra la variación del TOF de CO a medida que ω_{cat} varía.

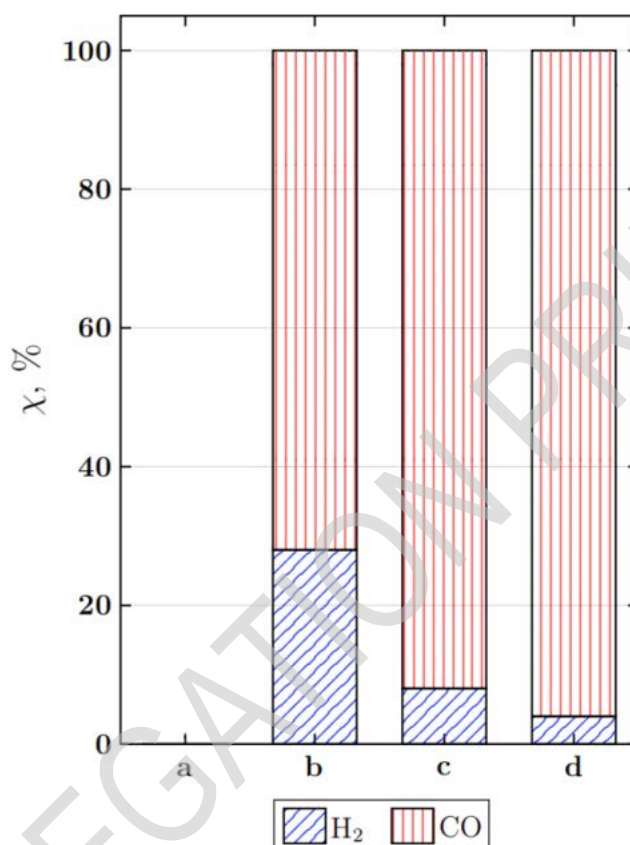


- 8.7** ¿**Cómo varía** la velocidad global de la formación de CO por gramo de C_3N_4 cargado con **1** a medida que aumenta ω_{cat} ? **Marca** la casilla correcta.
- a) aumenta
 - b) disminuye
 - c) no varía

La reducción de CO_2 puede ir acompañada de la reducción de otros protones. Los cambios en la energía de Gibbs durante estas dos reacciones se muestran en el diagrama.



El sistema se sometió a irradiación con diferentes LED. El siguiente diagrama muestra los porcentajes molares, χ , de H_2 y CO producidos durante la reducción de CO_2 en cuatro condiciones diferentes: sin irradiación (N) e irradiación con luz roja (R), verde (G) y azul (B).



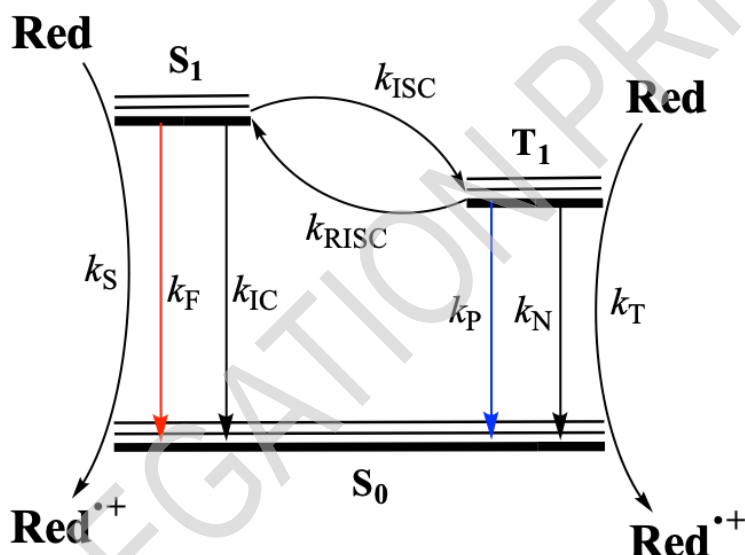
8.8 Marca cuál de las cuatro condiciones mencionadas anteriormente corresponde con **a**, **b**, **c** y **d** en el diagrama. 4.0 pt

Theory

Los fotosensibilizadores (PS) ofrecen algunas ventajas frente a C_3N_4 para la reducción de CO_2 . Los complejos que contienen Mn(I), combinados con PS, pueden alcanzar un rendimiento cuántico de aproximadamente el 23 %. En este sistema, el apagado reductivo de los estados excitados *singlete* (S_1) y *triplete* (T_1) de un PS mediante un reductor (Red) da lugar a $\text{PS}^{\bullet-}$, que dona electrones a CO_2 a través del complejo que contiene Mn(I).



El siguiente diagrama de Jablonski describe los procesos que tienen lugar en el PS:



con $\tau_0(\text{S}_1) = 2.9 \text{ ns}$ y $\tau_0(\text{T}_1) = 84 \text{ }\mu\text{s}$, donde τ_0 es el tiempo de vida de la emisión en ausencia del agente extintor (quencher).

8.9 Calcula el porcentaje de extinción, η_q , (en %) de los estados S_1 y T_1 , cuando $[\text{Red}] = 0,1 \text{ M}$. Nota: aquí $k_F \gg k_{ISC}$. 12.0 pt

8.10 ¿Cómo varían los tiempos de vida de emisión de los estados S_1 y T_1 cuando aumenta $[\text{Red}]$? Marca la casilla correcta. 2.0 pt

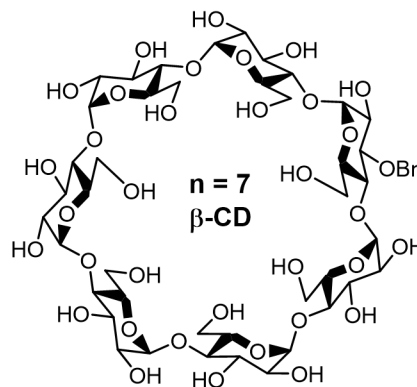
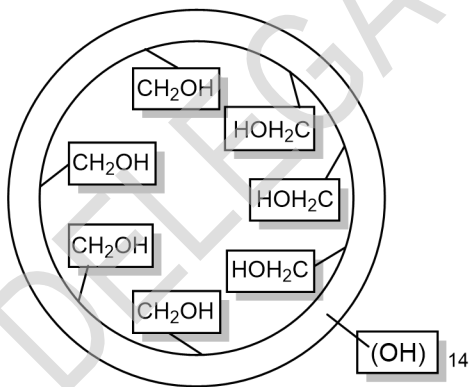
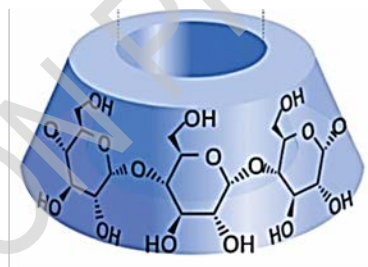
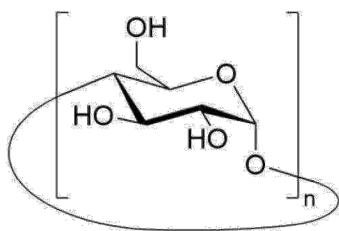
a) *aumenta*
 b) *disminuye*
 c) *no cambia*

T9. Química de las ciclodextrinas

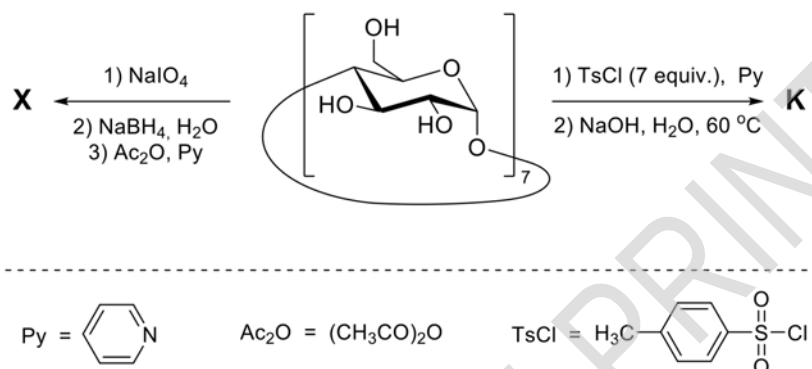
7%									
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

Las ciclodextrinas (CD) son una familia de oligosacáridos cíclicos, formados por subunidades de glucosa unidas mediante enlaces α -1,4-glicosídicos. Las tres ciclodextrinas más comunes (α -, β - y γ -ciclodextrina) contienen 6, 7 y 8 unidades de α -D-glucopiranosida, respectivamente.

9.1 Calcula la masa molar de β -CD. Supón que $M_w(\text{glucosa}) = 180,16 \text{ g mol}^{-1}$. 2.0 pt



Las CD combinan propiedades macrocíclicas con la química de la glucosa, tal y como se demostró en la síntesis de **X**. Los grupos hidroxilo primarios y secundarios muestran una reactividad diferente debido a que forman parte de CD. Stoddart *et al.* sintetizaron el compuesto **K**, en el que solo quedaba libre un grupo OH por unidad de glucopiranosido.

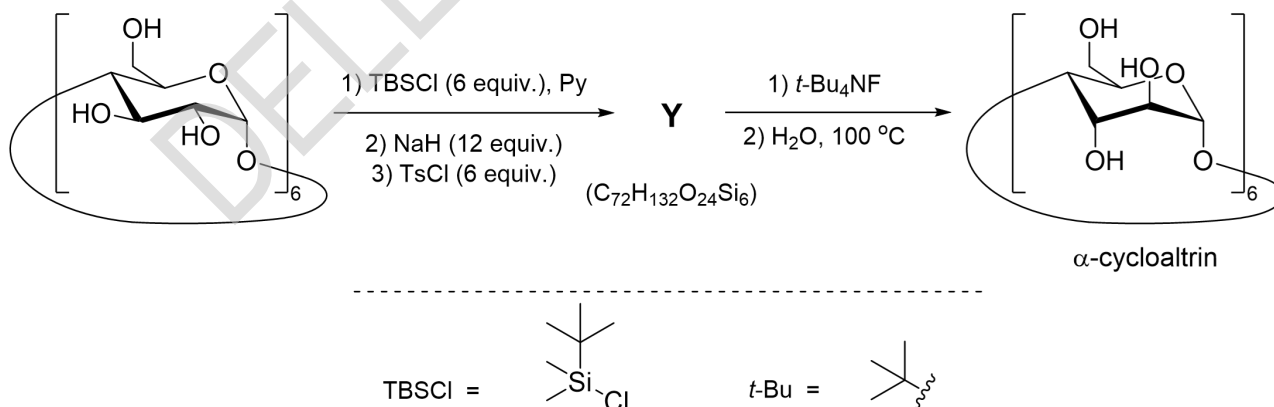


equiv.= equivalente

9.2 **Marca** la conformación de la silla que consideres más adecuada y **dibuja** la estructura de **K** completando la plantilla de CD. **Indica** la estereoquímica de forma inequívoca. 6.0 pt

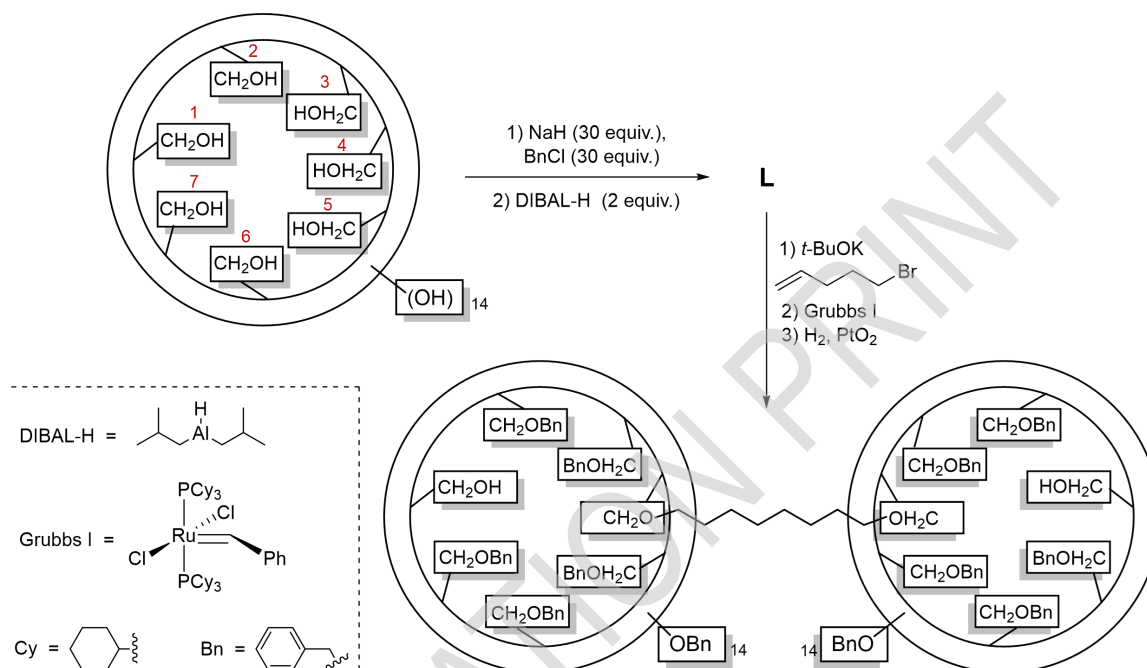
9.3 **Determina** el tamaño del anillo, *rs*, del macrociclo **X**. **Indica** el número de estereocentros, *sc*, en **X**. 8.0 pt

La α-Cicloaltrina (α-Cycloaltrin), un análogo sintético del α-CD, se sintetizó de la siguiente manera.



9.4 **Dibuja** la estructura de **Y** indicando su estereoquímica completando la plantilla de CD. 3.0 pt

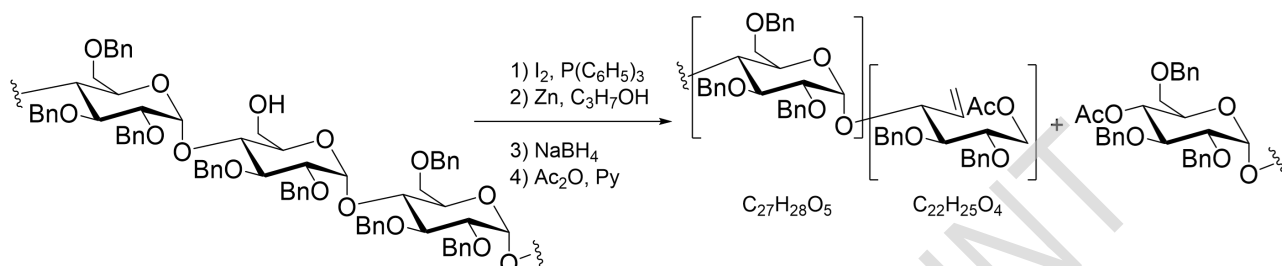
En el año 2000, Sinay *et al.* demostraron que un único grupo protónico (NH y OH) en la unidad 1 dirige la **posterior** desbenzilación reductiva de un grupo OH primario hacia la unidad 4 del anillo macrocíclico (o hacia la unidad 3 si la posición de la unidad 4 no está disponible). Esto permitió la síntesis del siguiente dímero β -CD como una mezcla de isómeros de enlace constitucional.



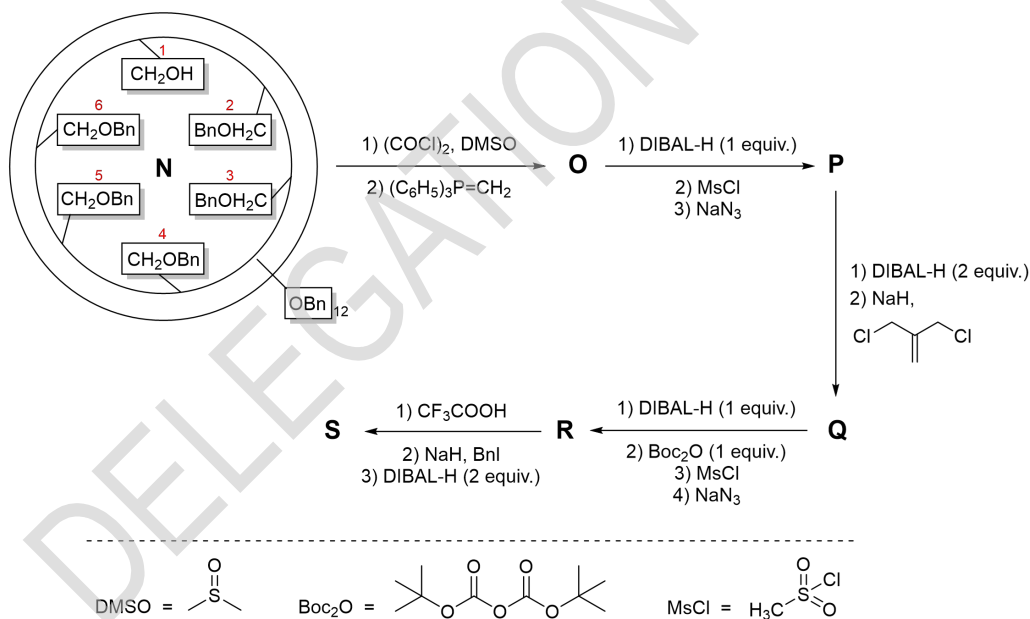
9.5 Dibuja la estructura de **L** en la plantilla de β -CD. Rellena todas las casillas. 2.0 pt

9.6 Determina el número de isómeros del dímero β -CD que pueden formarse durante la síntesis realizada por Sinay *et al.* 4.0 pt

Para confirmar las posiciones de desbenzilación, **L** se sometió a la reacción de «degradación de la hexo-5-eno», tal y como se muestra a continuación. A continuación, los productos se analizaron mediante espectrometría de masas.



- 9.7** Calcula el valor m/z de los dos picos $[M + Na]^+$ que se observaron en los productos de degradación de **L**. Utiliza valores enteros de masa atómica. 6.0 pt



- 9.8** Dibuja las estructuras de **O-S** en las plantillas α -CD. Rellena todas las casillas. Si es necesario, puedes dibujar estructuras fuera de las casillas. Supón que la modificación de la unidad 1,2 se produce **en el sentido de las agujas del reloj**, mientras que la de la unidad 1,3 se produce **en sentido contrario a las agujas del reloj**. Los grupos protónicos tienen efectos de orientación más fuertes que los alquenos. 18.0 pt

- 9.9 **Determina** el número de todas las disposiciones posibles de los grupos funcionales en un α -CD hexadiferenciado (supón que solo se han modificado los grupos CH_2OH). 4.0 pt

DELEGATION PRINT