# 28 Olimpiada Internacional de Química

**14 - 23 July 1996, Moscow Russia**

# Problemas preparatorios

# PROBLEMAS TEÓRICOS

## *PROBLEMA 1.*

Las propiedades de las formas alotrópicas del carbono han atraído recientemente una gran parte de la atención de los investigadores (principalmente los fullerenos, pero también el grafito), debido a su habilidad para actuar como macroligandos en complejos con átomos metálicos, proporcionando propiedades electrofísicas inusuales. Así, la interacción del grafito con el vapor de metales alcalinos bajo presiones altas resulta en la formación de un nuevo compuesto de composición correspondiente a la fórmula mínima $MC_8$. Este compuesto tiene una estructura con capas de carbono de grafito apiladas de tal manera que los átomos de carbono están localizados exactamente arriba uno de otro, mientras que los átomos del metal están colocados entre las capas en el centro de un prisma hexagonal (número de coordinación 12). la distancia entre las capas es igual a 5.4 A para K, 5.6 para Rb y 5.9 A para Cs. Los radios iónicos y atómicos de algunos metales alcalinos son los siguientes:

| Metal alcalino | Radio atómico (A) | Radio iónico de $M^+$ (A) |
|---|---|---|
| Potasio | 2.35 | 1.33 |
| Rubidio | 2.48 | 1.48 |
| Cesio | 2.68 | 1.69 |

La distancia entre las capas en el grafito puro es 3.34 A, mientras que la distancia entre los átomos de carbono dentro de una capa es mucho más corta y es igual a 1.41 A.

1.- ¿Cuál se encuentra el metal alcalino en tales compuestos: es un catión o un átomo neutral?

2.- ¿Qué distancia entre las capas es probable que se observe para un compuesto similar de bario, si el radio del átomo de bario es 2.21 A y el del catión $Ba^{2+}$ es 1.35 A?

3.- ¿Qué fracción del número total de prismas hexagonales está ocupada por los átomos de bario?

4.- ¿Qué clase de propiedades conductivas -metálico, semiconductor o aislante- podrían esperarse de estos compuestos?

## *PROBLEMA 2.*

La lucha contra el cáncer es uno de los más grandes retos a los que se enfrenta la raza humana en éste siglo. El éxito en la búsqueda de drogas más eficaces contra este mal frecuentemente depende del conocimiento del

mecanismo de su acción. Como un ejemplo típico de las drogas actualmente usadas, se puede citar la bien conocida sal *Peyronnais*, *cis*-$(NH_3)_2PtCl_2$. El mecanismo de la acción de este compuesto incluye la hidrólisis de los enlaces Pt-Cl, la cual ocurre mientras este complejo es transportado a través de las membranas celulares, seguida por un intercambio de ambos grupos hidróxido por grupos amino vecinos de una cadena de DNA que se encuentre bajo replicación. Este proceso afecta las células de cáncer que crecen y se dividen más activamente, interfiriendo así con el crecimiento del cáncer. En 1978 un equipo de investigadores franceses emprendió un intento para preparar otro compuesto completamente nuevo apropiado para este propósito.

Los investigadores cargaron una bomba de 2 litros con 200 g de $PCl_5$ y 50 g de $NH_4Cl$, y calentaron la mezcla durante 8 horas a 400°C. Después de enfriarla a 25°C se encontró que la presión dentro de la bomba era de 45.72 bar. El gas liberado durante la reacción es fácilmente absorbido por agua dando una solución de un ácido fuerte. El sólido cristalino incoloro que se formó fue meticulosamente lavado con agua para remover el $PCl_5$ residual dando después de secado en aire 108.42 g de producto seco. Este sólido mostró propiedades físicas muy interesantes: con calentamiento rápido se funde a 114°C y ebulle a 256°C, mientras que con calentamiento lento la fusión fue observada alrededor de los 250°C. El producto fundido por calentamiento lento, se solidifica al enfriarlo dando una resina gomosa. La destilación de éste a 256°C da un líquido, el cual se solidifica a 114°C. Los cristales son solubles en éter y la determinación crioscópica de la masa molar dio el valor de 340±15 g/mol.

1.- Determine la composición del compuesto formado inicialmente.

2.- Dibuje la estructura molecular de este compuesto.

3.- Explique por qué es tan estable ante la hidrólisis por agua y que pasa al calentar este compuesto.

4.- ¿Podemos esperar actividad anticáncer en este compuesto dados los siguientes valores de longitudes de enlace?: P-N - 1.60 A, P-Cl - 1.98 A? Como comparación, en la molécula de $(NH_3)_2PtCl_2$ las longitudes de enlace relevantes son: Pt-N - 2.00 A, y Pt-Cl - 2.30 A.

## *PROBLEMA 3.*

El vanadio metálico se disuelve en una disolución saturada de bromuro de hidrógeno en ácido acético, para dar una solución de color verde obscuro. Los cristales morados obtenidos por evaporación lenta de la solución contienen 25.17% de carbono, 4.20% de hidrógeno y 9.09% de vanadio, de acuerdo con el microanálisis. El momento magnético del compuesto obtenido es igual a 3.90 $\mu_B$ a 90K y 3.85 $\mu_B$ a 295 K. El espectro de reflección difusa contiene tres bandas a 12100, 18100 y 27400 $cm^{-1}$, respectivamente, y los picos observados en el espectro de infrarrojo se encuentran en 3170, 1655, 1340, 1045,1020, 550, 467 y 310 $cm^{-1}$. Usando los datos proporcionados, determine las siguientes características del compuesto:

1.- El estado de oxidación del vanadio.

2.- La composición.

3.- El número de coordinación de los átomos de vanadio, la composición y tipo de coordinación de los ligandos involucrados (es decir, el número de uniones formadas por cada ligando y la naturaleza de los átomos participantes en estas uniones).

4.- El parámetro de separación de 10Dq para orbitales *d* del ion central.

5.- La posición de el o los ligandos del complejo de vanadio en la serie espectroquímica, si para el ion vanadio en este estado de oxidación el parámetro de separación es igual a 7200 $cm^{-1}$ para Cl, 12350 $cm^{-1}$ para $H_2O$, 14800 $cm^{-1}$ para $NH_3$, 15500 $cm^{-1}$ para etilendiamina, y 22300 $cm^{-1}$ para el ligando CN.

## *PROBLEMA 4.*

La espectroscopía de infrarrojo (IR) proporciona información especialmente valiosa para algunas clases específicas de modelos de compuestos coordinación con ligandos simples -usualmente diatómicos-, de los cuales el ligando nitroso es uno de los más estudiados. Unos complejos fácilmente disponibles, los *nitroprúsidos* del tipo $M'_n[M(CN)_5(NO)]$, siendo M' un catión univalente y M un elemento *3d*, tal como V, Cr, Mn, Fe, Co, etc. son un buen ejemplo. Los datos de las frecuencias de vibración en IR del enlace N-O, la longitud del enlace N-O y los momentos magnéticos
de algunos complejos representativos de esta serie se dan en la tabla en comparación con las propiedades del monóxido de nitrógeno:

| | $K_2[Fe(CN)_5(NO)]$ | $K_3[Co(CN)_5(NO)]$ | $NO_{(gas)}$ |
|---|---|---|---|
| Frecuencia de Vibración, $cm^{-1}$ | 1940 | 1125 | 1840-1880 |
| Longitud del enlace, A | 1.13 | 1.16 | 1.15 |
| Momento magnético, $\mu_B$ | ~0 | ~0 | +0.16 |

1.- ¿Cuál es el tipo de ligando de coordinación del NO (molécula neutral, catión $NO^+$, o anión $NO^-$) en los complejos dados en la tabla, y en $K_3[Cr(CN)_5(NO)]$? Éste es una sustancia cristalina verde claro con un momento magnético de 1.89 $\mu_B$, estable ante la oxidación a un pH menor que 5, pero fácilmente oxidable a valores mayores de pH.

2.- ¿Es posible estimar la longitud de unión de N-O en este complejo usando los datos dados arriba y la frecuencia de vibración del NO, la cuál es igual a 1645 $cm^{-1}$?

## *PROBLEMA 5.*

Los compuestos nitrógeno son ampliamente usados en la industria, p.ej. como fertilizantes y explosivos. Un compuesto cristalino incoloro **A** (con 6.67% en masa de hidrógeno) al calentarlo en ausencia de aire explota para dar solamente **B** y **C**, los cuales ambos son gases bajo condiciones normales y son utilizados como los reactivos más importantes en la síntesis de fertilizantes que contienen nitrógeno. Algunos cristales de **A** fueron disueltos en ácido clorhídrico concentrado, y en esta solución se aplicó un metal **D** -usado comúnmente en el laboratorio para la eliminación de trazas de oxígeno de varios gases-. El metal **D** se disolvió fácilmente con desprendimiento del gas **B**. La adición de la mezcla de reacción así preparada a un exceso de etanol anhidro caliente resultó en una lenta precipitación de agujas rojas **E** (con 47.33% en masa de Cl). El almacenamiento de este último al aire libre lo transformó en un polvo cristalino azul **F** (con 37.28% en masa de **D** y 41.60% en masa de Cl).

1.- Encuentre los compuestos representados por las letras **A-F** y escriba las reacciones involucradas.

2.- ¿Cuál es el número de coordinación del metal **D** en **E** y **F**? Dibuje las estructuras de estos compuestos.

3.- Proponga el método de preparación de **A** comenzando de soluciones concentradas de $NH_3$ y $HNO_3$ y usando el mínimo número posible de reactivos adicionales.

4.- Escriba la ecuación de la hidrólisis de **F** y calcule la cantidad de **F** que debe ser disuelta en 1.00 L de agua para obtener una disolución con pH = 3 (considerando que la constante de equilibrio para la reacción de hidrólisis es igual a 0.127).

5.- Un poco calentamiento de **F** en el vacío da una sal **G** y vapores de un líquido **H** (el espectro IR del cual, en una disolución muy diluida en $CCl_4$, muestra dos bandas intensas a 3600 $cm^{-1}$ y 1680 $cm^{-1}$). ¿Puede el sistema **G-H** ser considerado como seudobinario? ¿Es posible imaginar la existencia de otros compuestos en el sistema, excepto **F**, y cuál será su estabilidad térmica en comparación con **F**?

## *PROBLEMA 6.*

**A** y **B** son ambos sólidos cristalinos incoloros, los cuales son muy solubles en agua. Si preparamos una solución de 211.0 g de **A** en 100.0 mL de agua, y otra solución de 162.9 g del compuesto **B** en 100.0 mL de agua, estas soluciones pueden ser usadas en un sorprendente experimento: mezclando estas dos soluciones se producen 265.9 g de un precipitado y, ¡agua prácticamente pura arriba! La calcinación del precipitado reduce su masa a 139.0 g. La calcinación del compuesto **A** produce una mezcla de compuestos de composición variable. La calcinación del compuesto **B** en un crisol de platino produce un compuesto **C** con estequiometría exacta.

1.- Encuentre las fórmulas de **A**, **B**, y **C**, y escriba las ecuaciones de las reacciones que ocurren al mezclar las disoluciones acuosas de **A** y **B**, y en la calcinación del compuesto **A** (al menos un ejemplo).

## *PROBLEMA 7.*

En una solución acuosa saturada de yoduro de potasio, acidificada con ácido clorhídrico, se hizo pasar un chorro de vapor de cloro hasta que comenzó a producirse un precipitado negro **A**. Se tomó una muestra intensamente coloreada de la solución sobredrenante, de la cual se aisló un compuesto obscuro **B** que contiene 90.7% de yodo. El precipitado **A**, seco, sublima completamente al calentarse, produciendo hermosos vapores violeta para dar cristales obscuros con brillo metálico. Después, el burbujeo del cloro a través de la solución inicial fue continuado para dar una solución roja obscura de la cual se desprenden cristales **C** cuando es enfriada con hielo. La substancia **C**, cuando es calentada a 160°C, pierde 68.6% de su masa inicial y se convierte en un compuesto blanco **D**, muy soluble en agua, el cual tiene uso industrial como fertilizante. El espectro de masas de los vapores producidos durante la descomposición térmica de **C**, muestra entre otros, dos picos con m/z 162 y 164 con una intensidad relativa de 3 a 1, respectivamente. Burbujeando aún más cloro lleva a la precipitación de cristales amarillos brillantes. Este material fue filtrado y cuidadosamente secado para dar un compuesto **E**, el cual resultó tener los mismos elementos que el compuesto **C**. Después de agitar 1 mmol de **E** con un exceso de yoduro de potasio acuoso se forma una solución roja profunda que contiene el compuesto **B**. Esta solución fue titulada con 4 mmol de tiosulfato de sodio hasta que se decoloró totalmente. La solución acuosa diluida de **E** llega a ser eventualmente incolora si el vapor de cloro es pasado a través de ella debido a la formación de aniones yodato.

1.- Escriba las fórmulas de **A** y **D**.

2.- ¿A qué iones moleculares pueden ser asignados los picos a m/z 162 y 164? Sugiera cualquier compuesto cuyo ion molecular pudiera mostrar en el espectro de masas un par de picos con la misma intensidad relativa y la misma diferencia de masas.

3.- Escriba las fórmulas de **B** y **C**.

4.- Escriba la fórmula de **E** y las reacciones involucradas en la cadena dada abajo:

$$\mathbf{A} \xleftarrow{Cl_2} \mathbf{B} \xleftarrow{Cl_2} \mathbf{KI} \xrightarrow{Cl_2} \mathbf{C} \xrightarrow{Cl_2} \mathbf{E} \xrightarrow{Cl_2} IO_3^-$$

$$\mathbf{A} \xrightarrow{t} \mathbf{D}$$

5.- Escriba las ecuaciones de transformación de **A** en **B**, **C** en **B** y **D** en **C**.

## *PROBLEMA 8.*

Un compuesto **X** fue disuelto en agua y la solución fue electrolizada usando electrodos inertes. No se desprendió ningún gas durante la electrólisis. Al final, la masa de ambos electrodos se incrementó: El incremento de la masa del cátodo fue 1.79 veces más grande que el incremento de la masa del ánodo, mientras que el incremento de la masa total de ambos electrodos fue igual a la masa inicial del compuesto **X**. El compuesto **Y** que se precipitó sobre el ánodo fue cuantitativamente disuelto en ácido sulfúrico diluido y la solución resultante fue electrolizada de nuevo. Durante la segunda electrólisis se desprendió oxígeno en el ánodo, mientras que se sedimentó sobre el cátodo el mismo compuesto que en la primera electrólisis, su masa siendo solamente la mitad de la de la primera vez.

1.- ¿Cuál fue el compuesto **Y** y el compuesto precipitado sobre el cátodo en ambos experimentos? ¿Cuál fue el compuesto compuesto **X**?

2.- Escriba todas las reacciones involucradas.

## *PROBLEMA 9.*

Una muestra de 8.40 g de un sólido se hizo reaccionar con 235 mL de agua destilada. Como resultado, el sólido se disolvió completamente dando dos productos: i) una solución de la cual fue tomada una alícuota de 1.00 mL, la cual fue titulada con 50.0 mL de ácido sulfúrico 0.0460 M; y ii) un gas no radiactivo, 1.25 veces más denso que el hidrógeno. Un estudio subsecuente de la disolución mostró que tiene densidad de 1.107 g/cm$^3$, contiene el catión de un metal simple, y un porciento en masa de soluto de 10%. Todos los datos analíticos fueron reproducibles.

El sólido fundido fue electrolizado produciendo un gas no radiactivo, el análisis del cual dio una masa molar aparente de 2.95.

1.- Averigüe que podría estar contenido en el sólido, y evalúe su composición cuantitativamente. Escriba todas las reacciones involucradas.

2.- Explique los resultados de la electrólisis por cálculos apropiados (todas las masas molares deben ser redondeadas al primer dígito decimal).

## *PROBLEMA 10.*

Los sulfatos de varios metales trivalentes (aluminio, hierro, cromo, manganeso, vanadio, galio etc.) forman junto con los sulfatos de cationes univalentes (tales como sodio, potasio, amonio, rubidio etc.) los llamados *alumbres* de fórmula general $M^{I}M^{III}(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$, famosos por sus bellos cristales octahédricos. El nombre de alumbre viene del latín medieval y es uno de los nombres químicos más antiguos conocidos (las palabras aluminio y alúmina fueron derivadas de alumbre mucho después). El compuesto el cual da el nombre a este grupo y el cual es hasta la fecha conocido simplemente como alumbre es el sulfato de aluminio y potasio. El alumbre es ampliamente usado en la industria para teñir y hacer textiles a prueba de fuego, darle forma al papel, curtir pieles finas, etc. A 93°C se funde el alumbre y pierde el agua de hidratación para dar así el llamado alumbre tostado.

**La solubilidad en el sistema $K_2SO_4$-$Al_2(SO_4)_3$-$H_2O$**

| Composición de la solución saturada, % en masa | | Fase sólida |
|---|---|---|
| $K_2SO_4$ | $Al_2(SO_4)_3$ | |
| 0 | 27.7 | $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$ |
| 1.9 | 30.3 | $Al_2(SO_4)_3{\cdot}18H_2O$ + alumbre |
| 1.5 | 16.0 | alumbre |
| 1.5 | 10.2 | alumbre |
| 2.1 | 4.7 | alumbre |
| 3.6 | 3.0 | alumbre |
| 5.7 | 2.0 | alumbre |
| 10.6 | 1.5 | alumbre |
| 11.5 | 1.4 | alumbre + $K_2SO_4$ |
| 10.8 | 0 | $K_2SO_4$ |

1.- ¿Qué iones se encuentran presentes en la solución de alumbre, y como cambia su contenido relativo con la concentración total de la solución?

2.- ¿Porqué la concentración de sulfato de aluminio en la solución de alumbre puede ser considerablemente mayor que la concentración de la solución saturada de esta sal?

3.- Evalúe la masa de los cristales de alumbre que son precipitados de 100 g de solución, obtenida por mezcla de cantidades equimoleculares de los sulfatos iniciales tomadas como soluciones saturadas a 25°C.

4.- ¿Cómo puede la cantidad adicional de alumbre ser obtenida del agua madre sobrante del paso anterior?

5.- Los sulfatos tomados para la preparación del alumbre fueron contaminados por iones de hierro(II), hierro(III), magnesio, zinc, y sodio. ¿Cuales de estos iones podrían ser los principales contaminantes del alumbre obtenido? ¿Puede la muestra de alumbre así contaminada ser purificada por recristalización?

## *PROBLEMA 11.*

En el último número del *Semanario de lo Insólito* el Doctor Castro publicó sus nuevos resultados sobre los indicios de una civilización extraterrestre, la cual, según él, está poblada por análogos al humano en sus inicios, quienes -según parece- visitaron la tierra hace aproximadamente un millón de años y dejaron unas curiosas inscripciones. Algunas de las inscripciones fueron descifradas y resultaron ser varios capítulos introductorios de un libro de texto de química general como se enseña a los estudiantes de sus universidades locales. Incluso las primeras líneas del texto fueron absolutamente asombrosas, ya que al parecer las leyes de la materia de este extraño mundo son diferentes de aquellas que gobiernan nuestro universo. En particular, la estructura atómica es también descrita por cuatro números cuánticos, pero con una diferencia importante:

$n$ = 1, 2, 3, ...
$L$ = 0, 1, 2, ..., (n-1)
$m_L$ = -2L, -2L+1, ..., -1, 0, +1, ..., +2L-1, +2L
$m_s$ = ±1/2

El Doctor Castro prometió continuar con la publicación de la química del universo X en cuanto consiga apoyo financiero para seguir con su investigación, y dar así una descripción de la tabla periódica y algo de la química básica del universo X. Sin embargo, parece ser que las características ya reveladas son suficientes para predecir algunas cosas importantes.

1.- Trate de recrear los primeros dos períodos de la tabla periódica-X. Por simplicidad, use nuestros símbolos para los átomos-X con el mismo número de electrones de nuestros átomos.

2.- ¿Cuál puede ser usado allá como agua-X para lavar y tomar? Escriba la fórmula usando la tabla periódica-X reconstruida.

3.- Escriba la reacción que correspondería al principal proceso que da energía y calor a la raza humana: quemar metano en oxígeno. Además, escriba la reacción que ocurre cuando los productos de combustión son absorbidos por hidróxido de litio-X. Explique porque escogió tales elementos-X.

## *PROBLEMA 12.*

La droga *De-Nol*, la cual es usada ampliamente para el tratamiento de la úlcera estomacal, es un complejo derivado del bismuto, $BiO[(OOC)C(OH)(CH_2COOH)_2]$. La acción de esta droga esta basada en la reacción con el ácido clorhídrico del jugo gástrico, lo cual lleva a la formación del poco soluble de BiOCl ($K_s = 7.10^{-9}$), con fuertes propiedades bactericidas sobre la superficie de la úlcera.

1.- Trate de estimar la constante de estabilidad del oxocitrato de bismuto usando la prescripción médica como pista. La droga es administrada antes de las comidas, tomando una cápsula de 0.5 g. El volumen del estómago en un hombre promedio es 1 litro. El jugo gástrico puede ser considerado como una solución al 1% de ácido clorhídrico.

2.- ¿Es posible usar *De-Nol* en combinación con los antiácidos, es decir, las medicinas que disminuyen la acidez del jugo gástrico, tales como $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, o con leche (considerando la última como una solución buffer con un pH de 7.4), si se sabe que el hidróxido de bismuto BiOOH ($K_s = 4.10^{-10}$) es un bactericida muy ineficaz?

## *PROBLEMA 13.*

El valor de pH de una solución acuosa al 0.226% de un ácido monoprótico es de 2.536. Después de diluir al doble del volumen original, el valor de pH de la solución se incrementa hasta 2.692.

1.- Calcule la constante de disociación del ácido.

2.- Calcule la concentración molar del ácido en solución inicial.

3.- Determine la masa molar y fórmula química del ácido, dada la densidad de la solución inicial, de 1 $g/cm^3$.

4.- Encuentre la ecuación para establecer los límites inferior y superior del cambio de pH en la dilución a *n* veces el volumen de la solución acuosa de cualquier ácido monoprótico.

Cuando resuelva este problema, desprecie la disociación del agua.

## *PROBLEMA 14.*

Una muestra de 100 g de tierra tomada cerca de una planta que produce etilendiaminotetraacetato disódico fue extraída por agua para dar una solución en la cual no se encontraron iones férrico o ferroso libres, sino únicamente complejos de hierro $FeY^-$ y $FeY^{2-}$. La concentración $[FeY^-]$ fue medida y fue igual a $3.0 \cdot 10^{-3}$M. El

potencial del electrodo de platino inmerso en esta solución se estabilizó en 0.20 V (ENH). El volumen del extracto fue 0.50 L.

• Potencial estándar redox : $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V.

• Constantes de estabilidad: $\beta(FeY^{-}) = 2\cdot10^{25}$, $\beta(FeY^{2-}) = 4\cdot10^{14}$.

El factor prelogaritmíco en la ecuación de Nernst se tomará igual a 0.059.

1.- Estime la cantidad de hierro extraída por agua de 100 g de este suelo (en mmol y miliequivalentes).

## *PROBLEMA 15.*

En una muestra de agua de desecho de una planta que produce detergente se encontró una concentración total de Fe(III) de $5\cdot10^{-3}$ M, y de Fe(II) de $5\cdot10^{-5}$ M. El potencial redox de esta solución fue $E = 0.84$ V.

1.- Estime la concentración de fluoruro en el agua de desecho, si se encontró que la muestra contiene iones complejos $FeF^{2+}$.

2.- ¿Debería ser multada la planta por la violación de regulaciones ambientales, si el nivel máximo permisible de fluoruro libre es de 2 mg/L?

En los cálculos se pueden despreciar los efectos de la fuerza iónica.
$\beta(FeF^{2+}) = 1\cdot10^{5}$, la M.A.R. del F = 19, $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77$ V.

## *PROBLEMA 16.*

El nivel máximo permisible de $H_2S$ en el aire es de 0.01 mg/L. Se usó la titulación coulométrica para determinar la contaminación del aire de una planta. El ensayo se realizó como sigue: se generó yodo por la electrólisis de una solución de KI por 2 min con una corriente de 2 mA. Luego, 2 L de aire se burbujearon lentamente a través de la solución electrolizada, lo cual resultó en la pérdida completa del color del yodo. Después de agregar almidón, la solución fue electrolizada por 35 s con la misma corriente hasta aparecer un color azul.

Rendimiento de corriente: 100%; Masa molar del $H_2S$: 34.1; Constante de Faraday $F = 96500$ C/mol.

1.- Escriba las reacciones que describen la generación del yodo y la titulación coulométrica.

2.- ¿Cuál es el papel del almidón?

3.- ¿Cuánta electricidad fue consumida en total para la generación del yodo?

4.- ¿Cuál es el contenido de $H_2S$ en el aire de la planta (en mg/L y %vol bajo condiciones normales)?

5.- ¿Está la contaminación por arriba o por debajo del nivel permisible?

## *PROBLEMA 17.*

Para la determinación de manganeso se disolvió una muestra de acero (0.10 g) $HNO_3$, y la solución se diluyó a 100 mL. A una alícuota de 20 mL se le adicionó un exceso de $KIO_4$, y la disolución resultante -intensamente colorida- fue diluida a 50 mL. La absorbancia de la solución medida en el máximo de la banda de absorción (530 nm) fue igual a 0.24 (longitud de la celda: 10 mm). La absorbancia de la solución estándar -que contiene exactamente $1.0 \cdot 10^{-3}$ mg/mL de manganeso, el cual fue preparado y medido en exactamente la misma manera- fue igual a 0.12.

1.- ¿Qué compuesto colorido se forma en la disolución?

2.- Escriba la ecuación de la reacción.

3.- ¿Cuál es el color de este compuesto?

4.- Evalúe la transmitancia de la solución analizada.

5.- Evalúe la absorbancia molar del compuesto colorido.

6.- ¿Qué filtro óptico es apropiado para la determinación de la absorbancia en este caso?

7.- Determine la concentración (mg/mL) y la masa de manganeso en la muestra de acero.

8.- Determine el contenido de manganeso (porciento en masa) en el acero analizado.

## *PROBLEMA 18.*

En una solución acuosa que contiene iones $Zn^{2+}$ y $C_2O_4^{2-}$ se establecen los siguientes equilibrios:

$ZnC_2O_{4(s)} _ Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$ $\log K_s = -7.56$

$Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$ _ $ZnC_2O_4$ $\log\beta_1 = 4.85$

$Zn^{2+} + 2C_2O_4^{2-}$ _ $Zn(C_2O_4)_2^{2-}$ $\log\beta_2 = 7.55$

$H_2C_2O_4$ _ $H^+ + HC_2O_4^-$ $\log K_1 = -1.25$

$HC_2O_4^-$ _ $H^+ + C_2O_4^{2-}$ $\log K_2 = -4.27$

1.- ¿Es posible lograr una precipitación cuantitativa del zinc de la solución por $Na_2C_2O_4$?

2.- Se mezclan volúmenes iguales de soluciones de $ZnCl_2$ y $Na_2C_2O_4$ de igual concentración molar, por lo que se forma el precipitado. ¿A que valor de pH la concentración total de zinc es este sistema será igual a $1.0\cdot10^{-2}$ M?

## *PROBLEMA 19.*

Un reactivo incoloro HA ($pK_a = 8.00$) forma complejos coloreados $CuA^+$ ($\beta = 1\cdot10^8$, $\varepsilon = 5\cdot10^3$) y $NiA^+$ ($\beta = 1\cdot10^3$, $\varepsilon = 2.5\cdot10^2$) con iones $Cu^{2+}$ y $Ni^{2+}$. La determinación espectrofotométrica del cobre se hace como sigue: una alícuota de la solución (la cual puede ser $(1\text{-}10)\cdot10^{-5}$ M Cu y hasta $1\cdot10^{-3}$ M Ni) es transferida a un matraz volumétrico de 25 mL al cual se le agregan una solución buffer y 1 mL de HA 0.5 M; la mezcla es diluida con agua a 25 mL, agitando meticulosamente, y cargado dentro de la celda espectrofotométrica para medición de la absorbancia.

1.- Estime el valor de pH que debe ser mantenido en la solución para mantener un error instrumental (esto es el error causado por razones conocidas o de alguna forma predecibles, que pueden ser consideradas y estimadas antes de realizar el experimento) en la determinación de cobre dentro del límite de 5%.

## *PROBLEMA 20.*

A una muestra de urea se le añadieron 25.0 mL de una solución de bromo 0.10 M en NaOH acuoso. En 15 min la mezcla fue neutralizada con HCl a pH = 7.0, y el bromo que no reaccionó fue titulado por una solución 0.10 M de arsenito de sodio, utilizando 6.7 mL de titulante.

1.- Escriba la reacción del bromo con NaOH.

2.- ¿Qué la pasó a la urea? Escriba la ecuación de reacción si algo ocurrió.

3.- Escriba la reacción usada para la titulación descrita.

4.- Evalúe la cantidad de urea (en mmol y mg) en la muestra usada en las manipulaciones arriba mencionadas.

5.- Evalúe el potencial redox en el punto final si se sabe que el error de titulación fue +0.1%.

• Masa molar de la urea : 60.0
• $E°(AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}) = 0.56$ V
El factor prelogarítmico en la ecuación de Nernst es 0.059.

## *PROBLEMA 21.*

Un asistente de laboratorio preparó las soluciones de fenol, 8-hidroxiquinolina, y 5,7-dibromohidroxiquinolina (todas 100 µg/mL), pero por alguna razón olvidó etiquetar los frascos. Una alícuota de 15.0 mL de una de las soluciones fue titulada con bromo, el cual fue electroquímicamente generado durante 1 min 22 s con una corriente **I** = 50.00 mA.

1.- Escriba las reacciones que describen la generación de bromo y titulación coulométrica. Determine cuál de las soluciones fue titulada realmente, si el rendimiento de corriente fue no menor del 90%.

2.- Evalúe el valor exacto de rendimiento de corriente en este proceso.

3.- Sugiera una reacción para la identificación de las soluciones restantes.

• Masas molares: fenol: 94.1; 8-hidroxiquinolina: 145.2; 5,7-dibromohidroxiquinolina: 303.0.
• Constante de Faraday $F$ = 96500 C/mol.

## *PROBLEMA 22.*

Uno de los métodos más antiguos para la determinación gravimétrica del fósforo consiste en la adición de solución de molibdato de amonio a la solución analizada que contiene aniones $HPO_4^{2-}$. La acidificación subsecuente resulta en la precipitación de molibdofosfato de amonio amarillo $(NH_4)_3[PO_4{\cdot}12MoO_3]$.

1.- Escriba la ecuación de la reacción entre los iones en solución (en forma corta, omitiendo los iones espectadores)

2.- Evalúe el factor analítico para esta determinación, es decir, la razón de la masa de precipitado seco a la masa de fósforo analizado (todas las masas atómicas deben ser redondeadas al primer dígito decimal).

Es bien sabido por la literatura analítica que el molibdofosfato de amonio no es la forma más apropiada para pesar, ya que la composición de este precipitado puede variar. Por esto, desde el inicio de este siglo se propuso redisolver el precipitado en un álcali acuoso y volver a precipitar el molibdato con acetato de plomo(II).

3.- Escriba la ecuación de la reacción en forma corta.

4.- Evalúe por cuantas veces la masa del molibdato de plomo calcinado precipitado es más grande que la masa de fósforo en la solución original analizada.

5.- ¿Cuál es la cantidad mínima de fósforo que puede ser determinada por este método con una exactitud dada si la masa mínima que puede ser determinada con precisión usando balanzas analíticas es de 50 mg?

Para mejorar aun más la sensibilidad, se sugirió realizar la precipitación de molibdeno de la solución alcalina de molibdofosfato de amonio con 8-hidroxiquinolina para obtener un quelato complejo insoluble de dioxomolibdeno.

6.- Escriba la ecuación de la reacción en forma corta y dibuje la estructura química del quelato (el 8-hidroxiquinolinato es un ligando bidentado).

Además, un exceso de KBr es agregado a la suspensión acidificada de quelato, y esta mezcla es titulada con una solución estandarizada 0.00200 M de $KBrO_3$ usando anaranjado de metilo como indicador, hasta que el último es destruido y decolorado por el exceso de bromo. Para lograr mejor exactitud, el posible exceso de bromo es nuevamente titulado como sigue. Se añade más $KBrO_3$, luego un exceso de KI, y el yodo liberado es titulado con una solución estándar de tiosulfato de sodio.

7.- Escriba en forma corta todas las ecuaciones de las reacciones mencionadas excepto para la destrucción del naranja de metilo por bromo, además de una la ecuación completa de la reacción del quelato con bromuro dibujando las estructuras químicas respectivas de los compuestos orgánicos involucrados.

8.- Siendo $V_1$ el volumen de la solución de $KBrO_3$ $2.00 \cdot 10^{-3}$ M), $V_2$ es el volumen de la solución de $Na_2S_2O_3$ (con concentración M). Encuentre una ecuación para la evaluación de fósforo contenido (expresado por su masa en gramos).

9.- ¿Cuál es el límite mínimo de fósforo que puede entonces ser determinado si el volumen mínimo de solución de bromato de potasio medido con suficiente exactitud es 1.00 mL?. Para simplificar, asuma que se encontró el punto de equivalencia sin la titulación yodométrica del exceso de bromo.

## *PROBLEMA 23.*

¿Es posible disolver 100 mg de plata metálica en 100 mL de amoniaco 0.1 M expuesto al aire?

• Masa atómica de Ag: 107.88

• Constante de basicidad del amoniaco: $K_b = 1.74 \cdot 10^{-5}$

• Constantes de basicidad de los complejos de $Ag(NH_3)_i^+$:

| i | 1 | 2 |
|---|---|---|
| $\log\beta_i$ | 3.32 | 7.23 |

• Potenciales estándar redox

$Ag^+/Ag$ $E° = +0.799$ V

$O_2/OH^-$ $E° = +0.401$ V

El contenido de oxígeno en el aire es 20.95 % vol.

## *PROBLEMA 24.*

Para determinar el contenido de oxígeno disuelto en una muestra de 200 mL de agua de río se agregaron pequeñas cantidades de soluciones concentradas de $MnI_2$ y KOH. El frasco con la solución analizada fue cerrado y vigorosamente agitado por 10 minutos, lo cual resultó en la formación de un precipitado café de óxidos hidratados de Mn(III) y Mn(IV). Después se agregó una pequeña cantidad de HCl concentrado para disolver completamente el precipitado. La solución fue transferida cuantitativamente a un matraz Erlenmeyer y titulada con una solución de $Na_2S_2O_3$ 0.0513 M en presencia de almidón hasta la decoloración total, lo cual tomó 2.13 mL del titulante.

1.- Escriba todas las reacciones involucradas en el procedimiento descrito.

2.- Evalúe la concentración de oxígeno molecular en la muestra de agua de río suponiendo que todo el Mn(II) fue oxidado cuantitativamente a Mn(IV). La masa molar del oxígeno es 32.00.

3.- ¿Cómo podrían cambiar los resultados del análisis (mayor, menor, igual) si:

i) La oxidación de manganeso (II) en Mn(IV) fuera incompleta, es decir, se formaría una mezcla de Mn(III) y Mn(IV)?

ii) Se usara demasiado exceso de HCl para la disolución del precipitado?

4.- ¿Es posible usar el cloruro de manganeso (II) -más barato y disponible- en lugar del yoduro para este análisis?

## *PROBLEMA 25.*

La absorbancia molar de la anilina a $\lambda$max = 279.1 nm es $\varepsilon = 1.48 \cdot 10^3$ l·mol$^{-1}$cm$^{-1}$, mientras que la forma protonada de la anilina es transparente a esta longitud de onda. La transmitancia de una solución de anilina $2.0 \cdot 10^{-4}$ M en una celda con longitud l = 20 mm a 279.1 nm es igual a 0.92.

1.- Calcule el valor de pH de esta solución.

• La constante de basicidad de la anilina es $pK_b = 9.20$.

## *PROBLEMA 26.*

Se extrajo el aluminio de 10 mL de solución $1.00 \cdot 10^{-4}$ M de $AlCl_3$ con 10 mL de una solución $1.00 \cdot 10^{-2}$ M de 8-hidroxiquinolina en cloroformo a diferentes valores de pH de la fase acuosa. La medición de las concentraciones de aluminio en la capa acuosa después de la extracción dio los siguientes datos:

| pH | 4.00 | 4.50 | 5.00 | 6.00 | 7.50 | 8.00 | 9.00 | 10.50 | 11.00 | 11.50 | 12.00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C \cdot 10^6$ M | 50.1 | 24.0 | 9.48 | 1.01 | 0.089 | 0.089 | 0.087 | 0.968 | 9.88 | 48.3 | 91.8 |

1.- ¿Qué compuesto de aluminio es extraído?

2.- Escriba las ecuaciones de extracción (el equilibrio el cual esta establecido en un sistema dado de dos fases usado para la extracción) para la extracción del aluminio (III) por la 8-hidroxiquinolina en los siguientes rangos de pH :

a) 4 - 6; b) 10.5 - 12.

• Constante de acidez de la 8-hidroxiquinolina: $pK_a = 9.90$.

## *PROBLEMA 27.*

Se sabe que el gas radiactivo **A** reacciona con óxido de cobre (II) a 500°C. Uno de los productos de esta reacción, **B**, a la misma temperatura reacciona con el compuesto **M** (el cual contiene 75% en masa de Al) para dar un gas **C** con masa molar igual a 24, y un compuesto **N** con 53% en masa de Al. El decaimiento radiactivo de uno de los átomos del compuesto **C** lleva a su descomposición dando algunas partículas cargadas **D** con masa molar igual a 21, y átomos de helio $^3_2He$. El contacto del gas **C** con vapor de agua produce un alcohol **E** con masa molar 38, e iones hidroxonio.

Estos datos son suficientes para contestar las siguientes preguntas.

1.- ¿Cuáles son los compuestos **A, B, C, D, E, M, N**?

2.- En una mezcla de gas **C** con vapores de benceno se va acumulando poco a poco un compuesto **F** que tiene masa molar igual a 98. ¿Cuál puede ser el compuesto **F**?

3.- Estime la radiactividad del compuesto **F** producido manteniendo la mezcla de los vapores de benceno con gas **C** por una semana. Los siguientes datos pueden ser útiles: a) el gas **C** posee radiactividad de $4.0 \cdot 10^8$ Bq; b) el 70% de las partículas **D** formadas durante la descomposición de **C** reaccionan posteriormente con el benceno para producir el compuesto **F**; c) la vida media del núcleo radiactivo involucrado es de 12.43 años.

4.- Escriba las ecuaciones de la reacciones para todos los procesos mencionados en el problema.

## *PROBLEMA 28.*

La masa de una mezcla de dos ésteres de ácidos monopróticos carboxílicos es de 0.74 g. La hidrólisis alcalina completa de esta mezcla requiere 7.0 g de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 8.0%. En el calentamiento con ácido sulfúrico al 80%, la mezcla de ésteres comienza a dar un gas, el cual es enfriado, recolectado y pesado. Posteriormente, el gas es lentamente burbujeado a través de un exceso de agua de bromo, lo cual lleva a la disminución de la masa en un tercio, mientras que la densidad del gas permaneció aproximadamente la misma.

1.- Calcule la masa molar aparente de la mezcla de ésteres.

2.- Determine la composición de la mezcla gaseosa enfriada y calcule su masa.

3.- Determine la composición de la mezcla inicial de ésteres. Calcule el contenido de ambos ésteres en la mezcla.

4.- Escriba la ecuación de la reacción para uno de los ésteres con la solución amoniacal de óxido de plata(I).

Asuma que todas las reacciones tienen rendimientos cuantitativos.

## *PROBLEMA 29.*

Los monosacáridos glucosa y alosa son epímeros en el tercer átomo de carbono.

1.- Sugiera un esquema sintético para la epimerización de la glucosa en alosa.

## *PROBLEMA 30.*

El fosfolípido fosfatidilcolina (también conocido como dipalmetillecitina) es ampliamente encontrado en células vivas, actuando tanto como bloque de construcción de biomembranas, como ejecutando funciones metabólicas. Hasta ahora, han sido elaborados básicamente dos procedimientos sintéticos hacia este lípido, ambos comenzando del glicerol:

a) Un método de cinco etapas el cual usa el agente fosforilante generalmente disponible, y aminoalcohol colina;

b) Un método de cuatro etapas el cual evita el uso de colina.

1.- Sugiera un esquema de síntesis para ambos.

## *PROBLEMA 31.*

Un sólido blanco **A** el cual es usado frecuentemente en el laboratorio como un útil reactivo, exhibe las siguientes propiedades:

a) al calentarlo reacciona con $Cu(OH)_2$ en la presencia de álcalis para dar un precipitado rojo.

b) la prueba del espejo de plata es positiva.

c) reacciona con un exceso de metanol en presencia de HCl para dar un compuesto **B** ópticamente inactivo -no racemato- como producto único.

d) cuando 60 mg de A fueron quemados en exceso de oxígeno, se obtuvieron 44.8 mL de gas **C** (medidos a 0°C, 760 Torr, masa molar 44) y 0.036 mL de líquido **D**. El líquido **D** puede hacerse reaccionar con **B** para dar el gas **E** -fácilmente soluble en agua para dar una solución la cual es usada ampliamente como químico doméstico, en medicina, biología etc., ya que es un desinfectante y conservador barato y eficaz. Adicionalmente se sabe que 0.036 g de **D** y 60 mg de **A** contienen la misma cantidad de oxígeno.

1.- Encuentre las fórmulas mínimas de los compuestos **A**, **C** y **D**.

2.- Escriba la fórmula del precipitado rojo formado en la reacción de **A** con el hidróxido cúprico.

3.- Dibuje las estructuras de **A**, **B** y **E**.

4.- Escriba las reacciones involucradas, incluyendo la reacción de la transformación de **E** a **A**.

5.- ¿Pueden ser considerados los compuestos **A** y **B** como pertenecientes a la misma clase de compuestos orgánicos?

## *PROBLEMA 32.*

Un líquido viscoso **C** completamente miscible con agua contiene 39.13% en masa de carbono. Una disolución acuosa de **C** puede disolver el hidróxido de cobre(II) en la presencia de una base fuerte para dar una solución azul **B**. Al acidificar cuidadosamente la solución **B** el hidróxido de cobre(II) vuelve a precipitarse. El tratamiento de **C** con anhídrido acético puede dar hasta cinco diferentes compuestos orgánicos **D**, **E**, **F**, **G** y **H**. Además, tanto **D** y **E** como **F** y **G** son pares de isómeros; **D** y **F** son racematos que pueden ser separados en pares enantioméricos. El tratamiento de **C, D, E, F** o **G** con un exceso de cloruro de acetilo en piridina da **H**. La reacción de **C** con una cantidad equimolecular de cloruro de acetilo en piridina da una mezcla de **D** y **E**, mientras que **E** en la misma reacción da un solo compuesto **F**. El calentamiento de **D, E, F, G** o **H** con una solución de carbonato de sodio acuoso da **C**.

1.- ¿Podemos concluir que el hidróxido de cobre(II) es anfotérico a partir de la evidencia de los experimentos con solución alcalina acuosa **B**?

2.- Dibuje la estructura de los compuestos **C, D, E, F, G** y **H**.

3.- Escriba las ecuaciones de transformación de **E** a **F**, **G** a **C**, y la reacción de **G** con cloruro de acetilo en piridina.

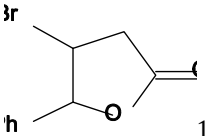
4.- En una tira de papel humedecida con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% y colocada entre los polos de una batería, se coloca una gota de solución **B**. ¿Hacia cuál polo -positivo o negativo- se podría esperar que viajara la mancha azul?

5.- ¿Qué especies en la solución pueden explicar el fenómeno descrito en la pregunta anterior?

6.- Dibuje las proyecciones de Fisher de los enantiómeros *R*- y *S*- que forman el racemato **D**.

## *PROBLEMA 33.*

En las reacciones de adición electrofílica a compuestos insaturados que tengan substituyentes con pares de electrones no compartidos, estos substituyentes pueden llegar a servir como nucleófilos intramoleculares atacando el carbocatión intermediario para formar productos de ciclización. Por ejemplo, la bromación de ácidos carboxílicos insaturados puede algunas veces no conducir a los productos regulares dibromosubstituidos, sino a ésteres cíclicos (también llamados lactonas), como se muestra en la reacción de abajo:

$C_6H_5CH{=}CHCH_2COOH + Br_2$ _____→  1 + HBr

1.- ¿Espera usted que *algún* ácido carboxílico insaturado pudiera dar una lactona en la reacción con bromo?

2.- ¿Cuál podría ser la diferencia entre la masa molar del producto principal y la masa molar del ácido inicial en las reacciones de los siguientes ácidos insaturados con bromo?

i) ácido 3-fenilpropenóico (ácido cinámico)

i) ácido 2-vinilbenzóico

Por otra parte, la reacción de cicloadición de Diels-Alder puede conducir a varios isómeros geométricos, dependiendo de la orientación mutua de las moléculas reaccionantes. Así, el ciclopentadieno reacciona con el anhídrido maléico para dar el endo- o exo-aducto dependiendo de las condiciones.

Usando la poca teoría dada arriba, trate de explicar los siguientes descubrimientos. Cuando cantidades equimoleculares de ciclopentadieno y anhídrido maléico fueron calentadas a 100°C se obtuvo un compuesto **A** de composición $C_9H_8O_3$. Reflujando el compuesto **A** con exceso de metanol en presencia de un ácido fuerte se produce un compuesto **B** ($C_{11}H_{14}O_4$). Si el mismo procedimiento se realiza con furano en lugar del ciclopentadieno se obtiene un compuesto **C** con fórmula mínima $C_{10}H_{12}O_5$. Tanto **B** como **C** fácilmente reaccionan con agua de bromo para dar lo siguiente:

$C_{11}H_{14}O_4$ (**B**) + $Br_2$ + $H_2O$ __→ $C_{10}H_{11}BrO_4$ (**D**) + HBr + $CH_3OH$

$C_{10}H_{12}O_5$ (**C**) + $Br_2$ __→ $C_{10}H_{12}Br_2O_5$ (**E**)

3.- Dibuje las estructuras de **A** y **B** y escriba la reacción de transformación de **A** a **B**.

4.- Dibuje las estructuras de **C**, **D** y **E**.

## *PROBLEMA 34.*

El problema de cómo mejorar la calidad del combustible líquido para motor (principalmente la gasolina) sin el uso de aditivos tóxicos tales como el tetraetilplomo sigue siendo muy importante. La alquilación y reformación (reformación es el proceso en el cual los hidrocarburos de cadena abierta son

transformados en hidrocarburos aromáticos por ciclización catalítica y deshidrogenación) del combustible crudo obtenido por cracking (pirólisis) es frecuentemente usada para incrementar el octanaje del combustible.

Uno de los componentes de la gasolina (**A**) tiene bajo de octanaje y es alquilado con isobutano para dar el hidrocarburo **B**, el cual tiene más hidrógeno que **A** por 1.00%. Por otro lado, bajo las mismas condiciones **A** también se convierte en el hidrocarburo **C**. Se sabe que el hidrocarburo **C** reacciona con una mezcla nitrante para dar un único producto mononitroderivado, que es inerte hacia el agua de bromo, y reacciona con una solución de permanganato de potasio en medio ácido y bajo reflujo para dar un ácido **D**. La condensación de **D** con una cantidad equimolecular de 1,6-diaminohexano es usada en la producción de un polímero disponible comercialmente. La fusión de **D** con un álcali da un compuesto **E**, el cual puede ser completamente hidrogenado para dar **F**. Los hidrocarburos **A**, **F** y el producto de la hidrogenación completa de **C** tienen la misma composición. El hidrocarburo **A** no tiene isómeros geométricos y por ozonólisis da una cetona para la cual la prueba de haloformo es positiva.

1.- Dibuje las estructuras del ácido **D** y los hidrocarburos **E** y **F**.

2.- Escriba las fórmulas de **A, B, C** y el producto de la hidrogenación completa de **C**.

3.- Mencione algún catalizador que podría causar la transformación de **A** en **B**.

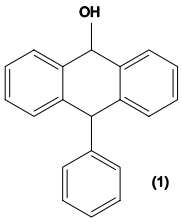
4.- ¿Qué hidrocarburo saturado podría dar **E** bajo las condiciones de reformación?

5.- ¿Qué isómero del ácido **D** puede dar un anhídrido cíclico?

6.- ¿Qué isómeros de **A** satisfacen las condiciones de este problema?

## *PROBLEMA 35.*

El hidrocarburo **A** tiene característica muy peculiar: Tanto el valor de su punto de fusión (°C) y como su masa molar son iguales a 254. Este compuesto puede ser obtenido por el calentamiento del 9-(9,10-dihidro-10-fenilantril)carbinol (1) con ácido fosfórico como agente deshidratante, o por la captura del muy inestable y efímero deshidrobenceno -bencino- (2) por antraceno.




(1)

(2)

1.- Dibuje la estructura del compuesto **A**.

2.- ¿Cuántos isómeros de los derivados monosubstituidos de A pueden existir?

i) Con un substituyente en átomos no aromáticos,

ii) Con un substituyente en átomos de carbono aromático.

3.- ¿Cuántos isómeros pueden existir de derivados disubstituidos con un solo substituyente en cada anillo aromático, y con el mismo número de patrones de sustitución *orto* que el compuesto inicial **A**?

4.- ¿Cuántos derivados disubstituidos de **A**, que satisfagan la condición de la pregunta anterior, pueden tener actividad óptica?

5.- ¿Cuántos isómeros de derivados trisubstituidos pueden existir, con un solo substituyente en cada anillo aromático y con el mismo número de patrones de substitución *orto* que el hidrocarburo **A**?

6.- ¿Cuántos derivados trisubstituidos de A, que satisfagan la condición de la pregunta anterior, pueden poseer actividad óptica?

7.- ¿Puede ocurrir la racemización de alguno de los enantiómeros mencionados en las preguntas previas:

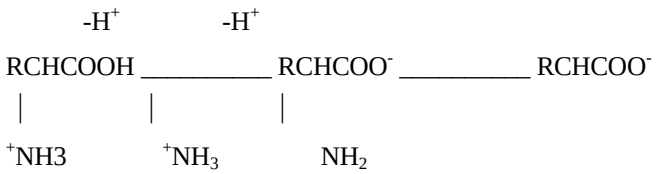
i) en la presencia de álcalis concentrados?

ii) en la presencia de ácido clorhídrico concentrado?

iii) al fundirse?

## *PROBLEMA 36.*

La electroforesis es ampliamente usada en bioquímica para la separación de anfolitos orgánicos, es decir los compuestos que tienen tanto grupos ácidos como básicos, y por ello pueden dar tanto iones negativos como positivos dependiendo del pH de la disolución. Si tal disolución es colocada entre los electrodos, estos iones se dirigen a los polos respectivos. Es evidente que el tipo predominante de iones determina la dirección en la cual ocurre el movimiento aparente de la mancha de anfolito. En un cierto valor de pH, conocido como *punto isoeléctrico*, los iones formados por el anfolito prácticamente no se mueven, por lo que la mancha se ve inmóvil. Es sabido que los $\alpha$-aminoácidos en el punto isoeléctrico forman predominantemente iones dipolares **C** (zwitteriones), aunque por supuesto los tres tipos de especies dados abajo ocurren a cualquier valor de pH:




**A** **C** **B**

1.- ¿Cuál es la proporción de concentraciones de **A** y **B** en el punto isoeléctrico?

2.- ¿Para qué electrodo viajaría una mancha de alanina si i) pH < 5; ii) pH > 8?

3.- Evalúe el contenido relativo del ion dipolar **C** de alanina en el punto isoeléctrico, usando los siguientes valores de constantes de acidez: $pK_1 = 2.35$ para el equilibrio **A _ C** + $H^+$, $pK_2 = 9.69$ para el equilibrio **C _ B** + $H^+$.

4.- Evalúe el valor de pH en el cual la concentración del ion dipolar es la más alta.

5.- ¿Es posible separar dos aminoácidos **X** y **Y** si sus constantes de acidez difieren como:

i) $pK_{Y1} = pK_{X1} + 1$ y $pK_{Y2} = pK_{X2} + 1$ ?

ii) $pK_{Y1} = pK_{X1} + 1$ y $pK_{Y2} = pK_{X2} - 1$ ?

## *PROBLEMA 37.*

En una bomba que contiene 10 L de etileno y un catalizador de hidratación a 200°C y presión atmosférica se introdujo 1 mL de agua. Cuando la presión dejó de cambiar, se dejó salir una parte de los contenidos hasta que la presión interior se igualó a la presión atmosférica, y se condensó a 25°C. La constante de equilibrio para la hidratación del etileno a 200°C es 38 L/mol. Considere todos los gases involucrados como ideales. Desprecie la formación del éter dietílico y otras reacciones colaterales.

1.- Escriba la reacción que se llevó a cabo en la bomba.

2.- ¿Fue alcanzado el equilibrio antes de que se sacara parte de los contenidos?

3.- Determine el porciento en masa del producto de la reacción en el líquido condensado.

## *PROBLEMA 38.*

Una mezcla de gas de propeno y butenos isoméricos, de composición desconocida, fue investigada en el laboratorio por medio de los siguientes experimentos:

Una muestra de la mezcla fue hidrogenada. Como resultado el contenido de hidrógeno se incremento en un 3.19%. La ozonólisis oxidativa de otra muestra, disuelta en cloroformo, dio una mezcla de únicamente dos ácidos carboxílicos. La masa molar aparente de la mezcla de ácidos de acuerdo a una titulación fue igual a 62.8

Otra muestra de la mezcla fue tratada con una disolución acuosa neutral de permanganato de potasio. Una mezcla de 1,2-dioles (glicoles) aislada después de la oxidación fue tratada con cloruro de 3,5-dinitrobenzilo en presencia de piridina. La mezcla resultante fue analizada por cromatografía líquida de alta precisión (*HPLC*; este método se basa en la bien conocida columna cromatográfica y usa un sólido estacionario adsorbente como sílica o

alúmina, y un líquido pasando a través del adsorbente. El uso de adsorbentes muy finos y especialmente pretratados, así como el flujo de eluyente rápido y uniforme por medio de bombas de alta presión y precisión resulta en una gran eficiencia y resolución. El uso de adsorbentes selectivos permite realizar separaciones altamente especificas, p. ej. los adsorbentes quirales pueden ser utilizados para separar mezclas racémicas en enantiómeros individuales). Tres picos sencillos fueron detectados por HPLC en una columna de sílica. Usando una columna quiral, cada uno de los picos fue resuelto en un par de picos, siendo la intensidad total de los picos igual a la encontrada anteriormante.

La hidrogenación catalítica de la mezcla de gas fue realizada en un calorímetro para medir el calor de reacción. La medición con la mezcla inicial dio un valor de 28.625 kcal/mol. Después, algo de la mezcla inicial se mantuvo a 500 K con un catalizador que induce la isomerización cis/trans, y fue cargado en la bomba calorimétrica para hidrogenación. En este caso el calor de reacción fue 28.81 kcal/mol. El experimento fue repetido pero con la isomerización realizada a 600 K. En este caso el calor de hidrogenación fue 28.83 kcal/mol.

1.- Evalúe la composición de la mezcla gaseosa inicial.

2.- ¿Cuál de los butenos con esqueleto de carbono lineal es
i) el mas estable?
ii) el menos estable?
Dé la respuesta basándose en argumentos cuantitativos (diferencias de entalpía entre los isómeros respectivos).

Los siguientes datos pueden ser útiles:el calor de hidrogenación para el eteno es de 32.6 kcal/mol, para el 1-deceno es igual a 30.1 kcal/mol, mientras para el trans-4-deceno es igual a 27.6 kcal/mol.

Todos los calores de reacción fueron corregidos para presión constante y condiciones estándar. Asuma que todas las funciones termodinámicas que deben ser usadas para la resolución de este problema son independientes de la temperatura en el rango de temperaturas considerado.

## *PROBLEMA 39.*

La investigación del hidrocarburo **A** -ópticamente activo- mostró lo siguiente:

a) 0.364 g de **A** decoloraron completamente a 5.00 mL de una solución de bromo 0.500 M en cloroformo.

b) La ozonólisis de **A** da un solo producto, el cual al ser tratado con yodo en solución alcalina se transforma en un ácido orgánico **B** y cristales amarillos de fuerte olor, los cuales se obscurecen rápidamente al aire libre y teniendo la siguiente composición CH (determinada por microanálisis): C - 3.1%, H - 0.3%. El ácido **B** resultó ser idéntico al ácido que se obtiene de la reacción del fenol con propileno en presencia de ácido sulfúrico, hidrogenación catalítica total del producto y oxidación adicional con permanganato de potasio en medio ácido a alta temperatura.

c) La adición de HBr provoca una pérdida total de actividad óptica.

d) La hidrogenación de **A** da un hidrocarburo saturado **AS**, el cual puede también ser obtenido por hidrogenación de uno de los productos principales de la dimerización Diels-Alder del isopreno (este dímero del isopreno tiene como nombre trivial *limoneno*).

Esta información fue suficiente para determinar concluyentemente la estructura de ambos hidrocarburos, **A** y el limoneno. El estudio de las transformaciones químicas de éste llevó a hallazgos más intrigantes. Resultó evidente que la fórmula condensada del limoneno debe ser $C_{10}H_{16}$. Los hidrocarburos con esta composición y sus derivados se encuentran ampliamente esparcidos en la naturaleza para formar cientos de aceites aromáticos (en el sentido de la percepción humana) que se encuentran en muchas plantas (para mencionar solo algunas: aceite de limón, aceite de turpentina, aceite de menta, aceite de hierbabuena, aceite de pétalos de rosa). Estos hidrocarburos son llamados tradicionalmente terpenos. Varios terpenos poseen estructuras alicíclicas, monocíclicas y bicíclicas sofisticadas, pero casi todos ellos tienen un esqueleto de carbono derivado de una composición de dos moléculas de isopreno puestas juntas en la misma forma que en la molécula de limoneno. Por ejemplo, el olor de la cáscara de limón viene de varios derivados de *citronilina*, un terpeno alifático que tiene dos dobles enlaces en las posiciones 1- y 6- de la cadenas de carbono (la numeración de los carbonos se basa en el hidrocarburo completamente hidrogenado correspondiente).

Los terpenos bicíclicos son aún más interesantes. El limoneno puede considerarse el punto de partida para obtener algunos de los más importantes. La hidratación catalizada por ácido del limoneno, que comienza con la adición de un protón al doble enlace exocíclico (es decir localizado no dentro del ciclo, sino en una rama lateral), seguida por el ataque intramolecular del carbocatión intermediario al doble enlace exocíclico, y eventualmente la anulación de este segundo carbocatión por una molécula de agua, puede resultar en la formación de dos importantes alcoholes bicíclicos con diferentes esqueletos de carbono. Uno estos alcoholes es el famoso *borneol*, el cual tiene un olor muy fuerte y por oxidación da la correspondiente cetona -el famoso *camfor*-. El otro alcohol es muy estable hacia la oxidación. Éste posee el esqueleto de carbono de otro famoso hidrocarburo, el *pineno*, el cual es el componente básico del aceite de turpentina.

1.- Dibuje la estructura de **A**.

2.- Escriba las reacciones usadas para la determinación de la estructura del hidrocarburo **A**.

3.- Dibuje las estructuras del limoneno, borneol, citronilina, y pineno.

4.- Escriba la estructura del (+)-camfor (camfor natural) si se sabe que éste tiene configuración *R*. ¿Cuántos centros quirales existen en la molécula del camfor? ¿La configuración de cuál centro quiral define la configuración de la molécula de camfor?.

## *PROBLEMA 40.*

1.- Determine la secuencia de aminoácidos en el péptido a partir de los siguientes resultados de análisis de secuenciación.

La hidrólisis completa del péptido produce una mezcla de cinco ácidos: *Gly, Ala, Arg, Leu, Tyr*. la glicina se separa de la cadena del péptido por la reacción de éste con fenilisotiocianato. La alanina es separada con carboxipeptidasa. La hidrólisis catalizada por tripsina da tripéptidos, mientras que la quimotripsina da dipéptidos.

2.- Escriba la ecuación de la reacción de la glicina con fenilisotiocianato.

### *PREGUNTA 41.*

El buckminsterfullereno, $C_{60}$ es una nueva forma alotrópica del carbono. Su molécula parece un balón de soccer y tiene una geometría esferoidal. Los átomos de carbono-60 ocupan los vértices del poliedro con simetría icosahédrica. Cada átomo de carbono esta unido a otros tres átomos usando tres de sus cuatro átomos de valencia para formar uniones $\sigma$. El otro electrón se encuentra en el sistema electrónico $\pi$, el cual está deslocalizado sobre todo el esqueleto de carbono. Los estados electrónicos del $C_{60}$ son comúnmente descritos por un modelo de electrones libres moviéndose en una esfera de radio r. En este modelo,los niveles de energía son:

$$E_L = \frac{\hbar^2}{2mr^2} L(L+1)$$

Donde h es la constante de Planck (h = $1.05X10^{-34}$ J·s), *m* es la masa del electrón (*m* = $9.11 \cdot 10^{-31}$ kg), *L* es el número cuántico de momento angular (*L* = 0, 1, 2,...). El nivel con número cuántico *L* está degenerado (2*L*+1) veces. La transición óptica puede ocurrir entre los niveles con $\Delta L = \pm 1$.

1.- Determine el número de electrones $\pi$ en la molécula de $C_{60}$.

2.- ¿Cuál es valor del número cuántico *L* del mayor nivel ocupado en el estado electrónico basal de la molécula de $C_{60}$?

3.- ¿Cuántos electrones no apareados debería tener la molécula de $C_{60}$ de acuerdo al modelo de electrones libres?

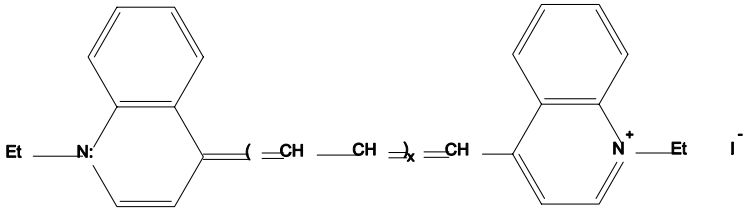
4.- El primer pico de absorción en la parte de onda larga del espectro electrónico del $C_{60}$ se observa en una longitud de onda 404 nm. Calcule el radio de la molécula de $C_{60}$.

5.- Se sabe que el $C_{60}$ en su estado basal no tiene electrones desapareados. Para explicar este hecho, se debe introducir la simetría icosahédrica en el modelo de electrones libres. En el ambiente icosahédrico, la degeneración es menor que en la jaula esférica. Todos los niveles por arriba de *L* = 2 se dividen en grupos que contienen 1,3,4 o 5 niveles degenerados. Describa la división de los niveles con *L* = 3, 4 y 5 (no se forman niveles no degenerados).

6.- Tomando en cuenta la división de arriba, determine el número de electrones no apareados en el estado basal de las siguientes moléculas: (a)$K_3C_{60}$; (b)$K_6C_{60}$.

## *PROBLEMA 42.*

Las moléculas de la serie de tintes de polimetino




(Donde $x$ = 0, 1, 2,...) tienen un sistema electrónico conjugado π. El espectro de absorción de estos tintes surge como resultado de la transición electrónica entre los niveles de energía del sistema π. Los estados electrónicos π son comúnmente descritos usando un modelo simple de *una partícula en una caja*, donde la molécula se representa como una caja unidimensional con paredes infinitamente altas, y los electrones π se mueven libremente dentro de esta caja. La energía electrónica en este modelo está dada por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8\,mL^2} \qquad (1)$$

Donde h es la constante de Planck (h = $6.62\text{X}10^{-34}$ J·s), $n$ es el número cuántico principal (el número del orbital, n = 1, 2, 3,...), $m$ es la masa del electrón (m = $9.11\cdot10^{-31}$ kg), $L$ es la longitud de la caja la cual se considera igual a la distancia entre los átomos de nitrógeno:

$$L = b \bullet l + \gamma \qquad (2)$$

Aquí $b$ es el número de enlaces en la cadena entre los átomos de nitrógeno, $l$ es la longitud media de enlace en el sistema conjugado, y γ es el parámetro empírico con el cual se considera la extensión del sistema π más allá de cada átomo de nitrógeno terminal. Se asume que $l$ y γ son los mismos para todos los tintes en esta serie.

La longitud de onda de la luz absorbida en la transición electrónica es:

$$\lambda = \frac{\hbar c}{\Delta E} \qquad (3)$$

donde $c$ es la velocidad de la luz ($c = 3\cdot10^8$ m/s), $\Delta E$ es la diferencia de energía entre el estado electrónico inicial y el final.

1.- Para la molécula con una $x$ dada, determine el número total de electrones π en el sistema conjugado entre los átomos de nitrógeno, el número total $b$ de enlaces en el sistema π, y el número $N$ de orbitales ocupados en el estado electrónico basal.

2.- La máxima longitud de onda $\lambda_{max}$ en el espectro (la diferencia de energía mínima) correspondiente a la transición electrónica del orbital ocupado más alto ocupado al orbital más bajo desocupado. Usando las fórmulas (1) y (3), encuentre la expresión general para $\lambda_{max}$ para la *x* dada.

3.- Dada la longitud de onda máxima para los dos primeros tintes de esta serie ($\lambda_{max}$ = 592.2nm y 706.0 nm,respectivamente), calcule la longitud media de enlace *l* en el sistema conjugado y el parámetro empírico $\gamma$.

4.- Determine la formula química de un tinte que tiene una banda de absorción con la longitud de onda $\lambda$ = 440.9 nm en el espectro visible.

5.- ¿A qué valor mínimo de *x* el espectro visible (390 nm < $\lambda$ < 780 nm) contiene exactamente *k* bandas de absorción?

## *PROBLEMA 43.*

La teoría del átomo de hidrógeno de Bohr es usada ampliamente para analizar el espectro de átomos como tipo hidrógeno, que contienen un electrón, y para estimar las propiedades de electrones interiores de átomos pesados. En esta teoría se asume que el electrón se mueve a velocidad *v* a lo largo de un circulo de radio *r*. El núcleo con carga *Z* se coloca en el centro el círculo. La velocidad del electrón y el radio de la órbita están determinados por las leyes de Newton y la condición de cuantización de Bohr. De acuerdo con las leyes de Newton la fuerza de atracción del electrón al núcleo es igual a la fuerza centrípeta:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \qquad (1)$$

(*m* es la masa del electrón, y *e* es su carga). La condición de Bohr dice que el momento angular del electrón puede tomar únicamente valores discretos:

$$mvr = n\hbar \qquad (2)$$

(h es la constante de Planck, *n* es el número cuántico principal). La energía total del electrón esta compuesta por la energía cinética y la energía potencial de la atracción del electrón al núcleo:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{Ze^2}{r} \qquad (3)$$

1.- Calcule la energía total, el radio de la órbita y la velocidad del electrón *2s* en un átomo de $He^+$, dados los correspondientes valores para el electrón *1s* de un átomo de hidrógeno: -13.6 eV, 0.0529 nm, y 2190 km/s, respectivamente.

2.- Las concentraciones de protones y electrones en el espacio interestelar son extremadamente pequeñas, así que la distancia promedio entre un electrón y un protón (es decir, un núcleo de átomo de hidrógeno) puede ser muy grande. Además, cualquier par electrón-protón puede ser teóricamente considerado como un átomo de hidrógeno aunque con el electrón ocupando una órbita muy distante. ¿En qué número cuántico principal el radio orbital del electrón podría exceder 1 mm, de tal forma que el átomo podría ser (con mucha imaginación) visible a simple vista?

3. En la práctica, los átomos de hidrógeno en el espacio interestelar son detectados por la medición de su espectro de excitación, el cual se provoca como resultado de la transición electrónica n $\rightarrow$ n-1. Las frecuencias de tales transiciones están descritas por la fórmula de Planck:

$$\nu = \frac{E_n - E_{n-1}}{\hbar} \qquad (4)$$

Calcule la frecuencia de transición para el átomo de hidrógeno mencionado en la pregunta 2, dada la frecuencia $4.571 \cdot 10^{14}$ $s^{-1}$ para la transición $3 \rightarrow 2$. ¿Puede este átomo ser detectado por un radiotelescopio en la Tierra, si el la frecuencia más baja que puede atravesar la atmósfera terrestre es $10^7$ $s^{-1}$ (10 MHz)?

4.- Los cálculos de la estructura electrónica de átomos pesados frecuentemente deben tomar en consideración efectos relativistas, porque los electrones internos de los átomos pesados se mueven a muy altas velocidades. Uno de los efectos es un incremento de la masa de un electrón en movimiento:

$$m_r = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad (4)$$

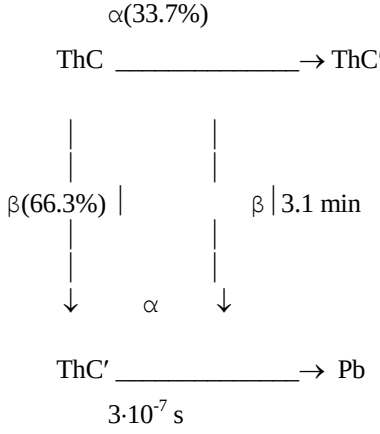
Aquí $m_o$ es la masa del electrón en reposo, $v$ es la velocidad del electrón, y $c$ es la velocidad de la luz ($c = 3 \cdot 10^5$ Km/s). ¿Cuál es el primer elemento para el cual la masa relativista de un electrón 1s se incrementa en más de un 25% con respecto a su masa en reposo? ¿Como afecta este incremento de masa a la energía del electrón, comparada con la energía no relativista?

## *PROBLEMA 44.*

Uno de los fundadores de la radioquímica moderna, el físico Austríaco F. Lerch inició el estudio del decaimiento radiactivo del torio en los 1910s. Actualmente, la cadena de decaimiento radiactivo del isótopo más abundante en la naturaleza $^{232}_{90}Th$ (el núclido más persistente, con vida media de $1.40 \cdot 10^{10}$ años) ha sido estudiada en detalle, lo cual permite la aplicación de este conocimiento a la resolución de problemas prácticos, tales como la determinación de la edad de los minerales en la corteza terrestre.

1.- Es bien sabido que el $^{232}_{90}Th$ se transforma en $^{212}_{83}Bi$ (tradicionalmente denotado como ThC en la literatura radioquímica) como resultado de varias desintegraciones consecutivas. ¿Cuántas partículas $\alpha$ y cuántas $\beta$ son emitidas a lo largo de esta cadena de decaimiento?

El ThC (con vida media de 60.5 min) puede decaer posteriormente de acuerdo al siguiente esquema:




2.- Escriba el esquema de decaimiento de arriba usando la notación moderna para partículas nucleares (llene el siguiente esquema).

3.- A lo largo de la serie completa del torio el núcleo intermediario mas persistente es el primer miembro de la serie, $^{228}_{88}Ra$ (mesotorio-1 o $MsTh_1$) con vida media de 5.76 años. Evalúe cuánto Ra-228 esta contenido en una muestra de mineral de torita ($ThSiO_4$), si éste contiene 1.000 g de torio.

4.- Para poder estimar la edad de una veta de zircón en Virginia (USA) se determinó el Th-232 y el plomo. Se encontró que la muestra de mineral contenía 56.5 mg de plomo por cada gramo de torio. Encuentre la antigüedad de este mineral.

## *PROBLEMA 45.*

Los peróxidos orgánicos se encuentran entre los iniciadores mas ampliamente usados en procesos de reacción en cadena por radicales libres. Se ha trabajado mucho en el estudio de la cinética de su descomposición térmica. La medición de la rapidez inicial de descomposición del peróxido de benzoilo reflujando a 80°C en benceno dio ciertos valores, los cuales fueron tratados de acuerdo con la ley de velocidad de reacción de primer orden para dar las correspondientes constantes de velocidad *k*. Sin embargo, se encontró que las constantes de velocidad aparentes resultaron ser dependientes de la concentración inicial del peróxido de benzoilo [P] como sigue:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| [P], mol/L | 0.0205 | 0.0830 | 0.156 | 0.225 | 0.283 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $k$, $10^{-5}$ $s^{-1}$ | 3.85 | 5.30 | 6.35 | 7.10 | 7.70 |

Para explicar estos resultados, los investigadores supusieron que además de la descomposición térmica unimolecular espontánea, también se llevaba a cabo la descomposición causada por algún radical libre intermediario (pronto se encontró que, en efecto, eran los radicales difenilhidril los efectivos en este proceso). Un esquema simplificado de descomposición es el siguiente:

$$(PhCOO)_2 \xrightarrow{k_1} 2Ph\cdot + 2CO_2$$

$$Ph\cdot + C_6H_6 \xrightarrow{k_2} PhC_6H_6\cdot$$

$$PhC_6H_6\cdot + (PhCOO)_2 \xrightarrow{k_3} PhCOOH + Ph_2 + Ph\cdot + CO_2$$

$$2PhC_6H_6\cdot \xrightarrow{k_4} \text{producto de recombinación}$$

1.- Dibuje la última ecuación usando estructuras químicas.

2.- La descomposición del peróxido de benzoilo, ¿es una *reacción en cadena por radicales*, o no (coloque una marca en la respuesta correcta)?

☐ Sí, es una reacción en cadena por radicales.

☐ No, no es una reacción en cadena por radicales.

☐ La información es insuficiente para saberlo con certeza.

3.- Demuestre aplicando la aproximación del estado estacionario que la velocidad de reacción *1* es igual a la velocidad de reacción *4*, por lo que las especies activas desaparecen tan rápido como son generadas.

4.- Use los datos experimentales dados para evaluar la constante de velocidad $k_1$ de primer orden de la descomposición espontánea.

5.- Señale aquellos de los compuestos dados abajo cuya adición pudiera ser utilizada para evaluar $k_1$ con un solo experimento de cinética.

☐ $I_2$; ☐ $CCl_4$; ☐ n-$C_6H_{14}$; ☐ 2,4,6-(t-Bu)$_3C_6H_3OH$;

☐ $Ph_2NH$; ☐ $C_2Cl_2F_4$; ☐ $C_3Cl_3F_5$.

6.- Asumiendo que la recombinación de los radicales libres es un proceso controlado por difusión ($k_4 = 1.0\cdot10^{10}$ $L\cdot mol^{-1}s^{-1}$) evalúe lo siguiente:

i) la concentración al estado estacionario de los radicales bifenilhidril una solución con concentración inicial de peróxido de benzoilo igual a 0.1 mol/L.

ii) la constante de velocidad $k_3$ para la descomposición inducida del peróxido de benzoilo.

## *PROBLEMA 46.*

En los años sesentas el químico americano M. L. Poutsma descubrió la adición espontánea de halógenos a las olefinas por radicales libres sin requerir la iniciación por oxígeno, peróxidos, o radiación. Después estos procesos fueron cuidadosamente estudiados en la sección de Cinética Química del Departamento de Química de la Universidad Estatal de Moscú. Se demostró que los radicales libres se forman en la descomposición de complejos moleculares de halógeno-olefina.

Uno de los trabajos de esta serie fue dedicado a la bromación del ciclohexeno por bromo en disolventes no polares con la olefina tomada en exceso y bajo condiciones estrictamente anaeróbicas. La velocidad de reacción fue de segundo orden para la olefina y de primero para el bromo. Entre otros productos, se encontró un 0.5% de 3-bromociclohexeno.

La cinética de reacción fue seguida por monitoreo espectrofotométrico de la absorbancia del bromo (*A*) en el máximo de la banda a 420 nm (absorbancia molar a $\lambda_{max}$ es $\varepsilon$ = 200 L·mol$^{-1}$cm$^{-1}$). En uno de los experimentos en una celda de cuarzo ($l$ = 1.00 cm), se colocaron 3.00 mL de una solución que contenía 4.00·10$^{-3}$ mol/L de $Br_2$ y 0.150 mol/L de $C_6H_{10}$. Después del primer minuto el valor de *A* decreció por 0.0370.

1.- Evalúe la conversión después del primer minuto.

2.- Entre el décimo y undécimo minutos la disminución de *A* sería también de 0.0370. ¿Es esta frase verdadera o falsa?

☐ Verdadera; ☐ Falsa;

☐ La información no es suficiente para juzgarlo con certeza.

3.- Evalúe la constante de velocidad de pseudoprimer orden, la constante de velocidad de tercer orden, y la vida media del bromo.

4. Evalúe la variación de *A* entre los minutos quince y veinte.

Para estimar la longitud de la cadena se introdujo un inhibidor de radicales. Para la concentración inicial del inhibidor de 4.00·10$^{-6}$ mol/L, la reacción comenzó después de 8 min de mezclar los reactivos, con la misma velocidad que en las corridas no inhibidas.

5.- Estime la longitud media de la cadena para la reacción del bromo con ciclohexeno considerando que la velocidad de consumo del inhibidor es constante y cada molécula de inhibidor reacciona con uno y sólo un átomo de bromo.

6.- Durante la medición de la velocidad de reacción en la obscuridad por monitoreo de absorbancia en un compartimiento de celda espectrofotométrica, el sistema reaccionante obviamente es expuesto a la radiación del instrumento. Estime si es correcto despreciar la estimulación fotoquímica bajo tales

condiciones, es decir si la energía de los fotones emitidos por el espectrofotómetro es o no es suficiente para la homólisis de las moléculas de bromo. La energía de la unión Br-Br es igual a 192.9 kJ/mol.

7.- (Depende de la respuesta de la pregunta previa). Estime el nivel más alto de intensidad de la fuente espectrofotométrica (en cuantos/s) que no interfiera con la medición de la velocidad de reacción en la obscuridad. Asuma que la reacción fotoquímica puede ser despreciada si su velocidad inicial no es mas alta que 0.01 veces la velocidad inicial de la reacción a obscuras que se lleva a cabo simultáneamente.

8.- Escriba el mecanismo de la reacción fotoquímica y explique la formación del 3-bromociclohexeno.

9.- La bromación del ciclohexeno es altamente estereoespecífica, lo cual quiere decir que únicamente un isómero de dos posibles es formado. Determine cuál de los isómeros es realmente formado: ☐ Cis; ☐ trans; ☐ otro isómero_____. Explique por qué es este isómero el que se forma. Encuentre si el producto puede ser ópticamente activo.

Cuando el 2,2,4,4-tetrametilpentano fue usado como disolvente en lugar del $CCl_4$, se reportó una pequeña cantidad de bromación inducida, que resultó en dos productos monobromados en con rendimientos del $1.5\cdot10^{-4}$% y $3.0\cdot10^{-2}$%.

10.- Dibuje las estructuras de ambos isómeros e indique qué rendimiento corresponde a qué producto. Estime la reactividad relativa de los átomos de hidrógeno secundarios en comparación con los primarios.

## *PROBLEMA 47.*

El bromo es extremadamente tóxico, y presenta un peligro especial debido a su muy alta volatilidad. A presión atmosférica normal el punto de ebullición del bromo es de 59.2°C, y aún a 9.3°C la presión del vapor saturado llega hasta los 100 Torr.

1.- Use estos datos para estimar la entalpía de vaporización del bromo elemental $\Delta H°_{vap}$ (en $kJ\cdot mol^{-1}$).

El bromo es altamente reactivo hacia muy diversos compuestos. Muchas reacciones del bromo como elemento proceden por mecanismos de radicales libres e incluyen átomos de bromo. Tal comportamiento es facilitado por la energía de disociación relativamente baja de la molécula de bromo, la cual es igual a 192.9 $kJ\cdot mol^{-1}$ siendo menos de la mitad de la energía de disociación de la molécula de hidrógeno. Además, concentraciones muy bajas de especies de radicales libres son frecuentemente suficientes para iniciar una reacción en cadena.

2.- Evalúe el número de átomos de bromo contenidos en un 1.00 L de vapor de bromo saturado en el punto de ebullición normal y a presión atmosférica normal, y el porcentaje de bromo atómico en estos vapores.

3.- Estime la temperatura a la cual la concentración de bromo atómico en vapor de bromo saturado es $10^{-6}$% de la concentración de bromo molecular. Evalúe la presión total y el número de átomos de bromo bajo tales condiciones.

El cambio de entropía estándar en la reacción $Br_2 \rightarrow 2Br$ es $\Delta S°_{dis} = 104.5\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$. La temperatura crítica del bromo es de 311°C. Los vapores de bromo a todas las temperaturas y presiones usadas en este problema pueden ser tratados como gases ideales. La dependencia de temperatura de la entalpía y entropía pueden ser despreciada. Constante de los gases $R = 8.31\ J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1} = 0.0821\ l{\cdot}atm{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$.

## *PROBLEMA 48.*

La irradiación ultravioleta de un ámpula de cuarzo sellada que contiene una solución de perdeiterionaftaleno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) permite la formación de tripletes de moléculas excitadas. *Triplete* significa tener dos electrones no apareados con spines paralelos. La formación de tripletes puede ser fácilmente observada visualmente, ya que si se desconecta la luz UV, un resplandor verde del ámpula es claramente visible en la obscuridad. Esta radiación, la cual continúa después de cortar la fuente de luz se llama *fosforescencia*, y sucede porque las moléculas inicialmente excitadas en el estado de singulete experimentan una transformación espontánea al estado basal vía algún estado intermediario triplete que se encuentra más bajo. La energía de fosforescencia es siempre más baja, y en algunos casos considerablemente más baja que la energía de la radiación primaria. En este caso, la fosforescencia de los tripletes de perdeiterionaftaleno ocurre en la parte visual del espectro alrededor de los 470 nm.

1.- Calcule la energía del cuanto de fosforescencia $J{\cdot}mol^{-1}$.

El decaimiento de los tripletes ocurre de acuerdo a la ecuación de rapidez de reacción de primer orden con vida media $t_{1/2} = 22$ s. Durante un experimento típico el número estacionario de moléculas triplete en una muestra fue igual a $1{\cdot}10^{17}$ .

2.- Evalúe la intensidad (en $cuantos{\cdot}s^{-1}$) de la radiación ultravioleta que fue absorbida por la muestra en este experimento. El rendimiento cuántico de la formación de tripletes (la proporción de el número de tripletes formados al número de cuantos absorbidos) $_{T} = 0.7$.

3.- ¿Cuánto tiempo puede ser visible la fosforescencia en este experimento después de cortar la irradiación UV? La sensibilidad del ojo humano adaptado a la obscuridad es $5{\cdot}10^{-17}\ J{\cdot}s^{-1}$. Considerar que solamente el 0.1% de todo los cuantos emitidos logran llegar al ojo. El rendimiento cuántico de fosforescencia (la proporción de el número de cuantos emitidos al número de cuantos absorbidos) $_{P} = 0.05$.

Hay una forma alternativa y muy sensible para estudiar tripletes y especies similares que posean un momento magnético debido a electrones de spines no apareados. Tales especies son fácilmente registradas por

espectroscopía de resonancia del spin del electrón (espectroscopía ESR). La sensibilidad de un espectrométro ESR es tan alta que permite detectar confiablemente tan pocos como $1 \cdot 10^{12}$ tripletes.

4.- ¿Por cuánto tiempo puede la cinética de decaimiento del triplete ser medida por espectroscopía ESR?

5.- ¿Qué método, ESR u observación visual directa de la fosforescencia, permite detectar tripletes por un período más largo de tiempo, si el número inicial de tripletes es $10^{18}$?

La velocidad de la luz es $c = 3.00 \cdot 10^{8}$ m·s$^{-1}$, la constante de Planck $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J·s.

## *PROBLEMA 49.*

El fechado por carbono-14 es probablemente el método más importante para la determinación de la edad en arqueología. Este método requiere una muy alta sensibilidad en las mediciones debido a la larga vida media del $^{14}C$ ($T_{1/2}$ = 5730 años) y a la baja abundancia de este isótopo en muestras naturales. Si la muestra es gaseosa, puede ser introducida directamente en un contador Geiger para incrementar la sensibilidad. En uno de estos experimentos se introdujeron 0.010 mol de metano en la cámara contadora.

1.- Escriba la ecuación que describe el decaimiento β del núcleo de $^{14}C$.

Después de 30.0 min el contador fue encendido y la medición continuó por 5 min, registrando 2000 decaimientos.

2.- Calcule el número de decaimientos del núcleo de $^{14}C$ durante los primeros 30 min antes de que el contador fuera encendido.

3.- Calcule el número de átomos de $^{14}C$ en la muestra y el porcentaje molar de $^{14}CH_4$ en el metano usado en el experimento.

## *PROBLEMA 50.*

La entalpía de disociación del gas $N_2O_4$ a 293.16 K es de 13.690 kcal/mol. La disociación del $N_2O_4$ en solución diluida en $CCl_4$ absorbe 18.840 kcal/mol. La presión de vapor saturado sobre el $N_2O_4$ líquido es de 760 Torr a 293 K y 389 Torr a 281 K.

1.- Calcule la entalpía de vaporización del $NO_2$ a 20°C.

Asuma que las soluciones en $CCl_4$ son ideales y que todas las funciones termodinámicas son independientes de la temperatura en el rango de 281 K - 293 K. R = 1.987 cal·mol$^{-1}$K$^{-1}$.

## *PROBLEMA 51.*

Se midieron los valores de la fuerza electromotriz, y las presiones parciales de los componentes gaseosos en equilibrio con el electrólito en la siguiente celda reversible:

$Pt \mid H_2(g) \mid HCl(aq) \mid Cl_2(g) \mid Pt$

Los resultados fueron los siguientes (T = 303.1 K):

| $p_{HCl}$, Torr | $p_{H2} = P_{Cl2}$, Torr | _, V |
|---|---|---|
| 0.24 | 750 | 1.190 |
| **?** | **?** | 1.000 |
| 337 | 415 | 0.974 |

1.- Llene los datos faltantes. ¿Cuál será la composición de la mezcla de gas en el equilibrio a 760 Torr en ausencia de corriente en el circuito?

• Constante de Faraday $F = 9.6487 \cdot 10^4$ C·mol$^{-1}$

• Constante universal de los gases $R = 8.3143$ J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$.