Nombre: Código:

2011 Ankara, TURKEY

43rd International Chemistry Olympiad

43rd International Chemistry Olympiad

Examen Teórico

14 de Julio de 2011
Ankara, Turquía

Nombre: Código:

Instrucciones

- Escribe tu nombre y tu código en cada una de las páginas.
- Este examen tiene 8 problemas y 34 páginas.
- Tienes 5 horas para hacer los problemas. **Empieza** solo cuando den la orden **START**.
- Usa solo el bolígrafo y la calculadora que te han dado.
- Escribe todos los resultados en los espacios apropiados. Lo que escribas fuera no sera puntuado. Usa la parte de atrás de las hojas si necesitas papel de sucio.
- Escribe los cálculos más relevantes cuando sea necesario. Sólo tendrás la máxima puntuación si escribes la respuesta adecuada y los pasos intermedios.
- Cuando acabes el examen, introduce los papeles en el sobre. No cierres el sobre.
- **Para** de trabajar cuando den la orden **STOP**.
- No te vayas del examen hasta que te autorice un supervisor.
- La version oficial en inglés está disponible por si tienes alguna duda.

Nombre: Código:

Constants and Formulae

Avogadro constant: $N_A = 6.0221\times10^{23}\ mol^{-1}$

Gas constant: $R = 8.314\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$
$0.08205\ atm\cdot L\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

Faraday constant: $F = 96485\ C\cdot mol^{-1}$

Planck constant: $h = 6.6261\times10^{-34}\ J\cdot s$

Speed of light: $c = 3.000\times10^{8}\ m\cdot s^{-1}$

Zero of Celsius scale: 273.15 K

$1\ N = 1\ kg\ m\ s^{-2}$ $1\ eV = 1.602\times10^{-19}\ J$

$1\ atm = 760\ torr = 1.01325\times10^{5}\ Pa$

Ideal gas equation: $PV = nRT$

Energy of a photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Gibbs free energy: $G = H - TS$

$\Delta_r G^o = -RT \ln K = -nFE^o_{cell}$

$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

Faraday equation: $Q = it$

Arrhenius equation: $k = Ae^{-E_a/RT}$

$K_w = = 1.0\times10^{-14}$ at 25 °C

Integrated rate law for the zero order reaction: $[A] = [A]_o - kt$

Integrated rate law for the first order reaction: $\ln [A] = \ln [A]_o - kt$

Periodic Table of Elements with Relative Atomic Masses

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

Nombre: Código:

Problema 1 7,0 % del total

a	b	c	d			e	Problema 1	x%
			i	ii	iii			
3	2	6	6	1.5	1	2.5	22	7.0

Los óxidos de nitrógeno que comúnmente contaminan el aire son principalmente el óxido nítrico, NO, y el dióxido de nitrógeno, NO_2. El óxido nítrico atmosférico se produce durante las tormentas y en los motores de combustión interna. A altas temperaturas, el NO reacciona con H_2 para producir óxido nitroso, N_2O, que es un gas de efecto invernadero.

$$2\ NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$

Para estudiar la cinética de esta reacción a 820 °C, se midió la velocidad inicial de formación del N_2O usando varias presiones parciales iniciales de NO y H_2.

Exp.	Presión inicial, torr		Velocidad inicial de producción de N_2O, torr·s^{-1}
	P_{NO}	P_{H_2}	
1	120,0	60,0	$8{,}66\times10^{-2}$
2	60,0	60,0	$2{,}17\times10^{-2}$
3	60,0	180,0	$6{,}62\times10^{-2}$

Durante todo este problema no uses concentraciones. Utiliza unidades de presión en torr y de tiempo en segundos.

a. Determina la ecuación de velocidad experimental y calcula su constante cinética.

b. Calcula la velocidad inicial de desaparición del NO, si se mezclan $2{,}00\times10^2$ torr de NO y $1{,}00\times10^2$ torr de H_2 a una temperatura de 820 °C. (*Si no tienes el valor de la constante de velocidad, usa 2×10^{-7} con las unidades adecuadas.*)

c. Calcula el tiempo necesario para reducir la presión parcial de H_2 a la mitad de su valor inicial, si se mezclan $8{,}00\times10^2$ torr de NO y 1,0 torr de H_2 a una temperatura de 820 °C. (*Si no tienes el valor de la constante de velocidad, usa 2×10^{-7} con las unidades adecuadas.*)

d. A continuación se propone un mecanismo para la reacción entre el NO y el H_2:

$$2\,NO(g) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g)$$

$$N_2O_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{k_2} N_2O(g) + H_2O(g)$$

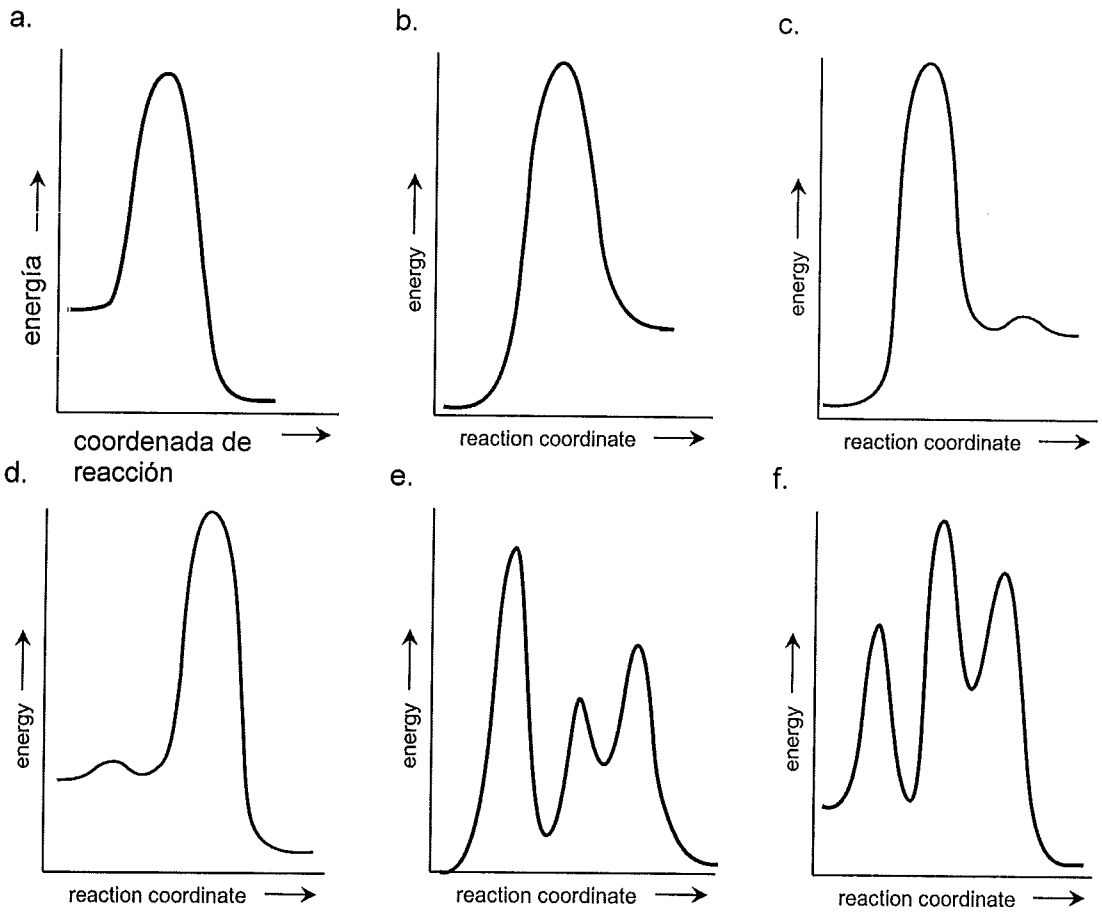
i. Deduce la ecuación de velocidad para la formación de N_2O a partir del mecanismo propuesto, usando para ello la aproximación del estado estacionario aplicada al intermedio.

ii. ¿Bajo qué condiciones la ecuación del apartado anterior coincide con la ecuación de velocidad que se determinó experimentalmente en la Parte a?

- ☐ Si $k_{-1} << k_2P_{H_2}$
- ☐ Si $k_{-1} >> k_2P_{H_2}$
- ☐ Si $k_{-1} > k_2$
- ☐ Si $k_1 > k_{-1}$

iii. Expresa la constante de velocidad experimental *k* en function de k_1, k_{-1} y k_2.

e. Selecciona el diagrama de energías que concuerde mejor con el mecanismo de reacción proupuesto y la ley de velocidad experimental.



a)	b)	c)	d)	e)	f)

Nombre: Código:

Problema 2

7,0 % del total

a	b			Problema 2	x%
	i	ii	iii		
6	9	6	2	23	7,0

El amoníaco anhidro es un combustible líquido con alto contenido en energía. Constituye una fuente de energía ultralimpia, ya que no produce gases de efecto invernadero en su combustión.

En un experimento, se quema NH_3 con O_2 en un recipiente de volumen constante, según la expresión:

$$4\ NH_3(g) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ N_2(g) + 6\ H_2O(l)$$

Los estados inicial y final se encuentran a 298 K. Después de una combustion con 14,40 g de O_2, todavía queda algo de NH_3 sin reaccionar.

a. Calcula el calor liberado en el proceso.

Datos: $\Delta_f H°(NH_3(g)) = -46{,}11\ kJ{\cdot}mol^{-1}$ y $\Delta_f H°(H_2O(l)) = -285{,}83\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Calor liberado = kJ

b. Para determinar la cantidad de NH_3 gasesoso disuelto en el agua que se ha producido durante la combustión, se tomaron 10,00 mL de esta disolución acuosa del reactor y se añadieron 15,0 mL de 0,0100 M de H_2SO_4. La disolución resultante fue valorada con una disolución estándar de NaOH 0,0200 M. El punto de equivalencia se alcanzó con 10,64 mL de disolución valorante. ($K_b(NH_3) = 1,8 \times 10^{-5}$; $K_a(HSO_4^-) = 1,1 \times 10^{-2}$)

i. Calcula el pH de la disolución del reactor después de la combustión.

ii. En el punto de equivalencia de la valoración, en la disolución hay, entre otros, los iones NH_4^+ y SO_4^{2-}. Escribe las ecuaciones correspondientes a los equilibrios por los que estos iones pueden afectar al pH de la disolución. Calcula las constantes de equilibrio.

iii. Marca la respuesta correcta para el pH de la disolución en el punto de equivalencia.

☐ pH > 7.0 ☐ pH =7.0 ☐ pH <7.0

Nombre: Código:

Problema 3

8,0 % del total

a	b	c		d	Problema 3	x%
		i	ii			
7	4	2	5	5	23	8,0

A 0 K, la energía total de una molécula diatómica gaseosa AB viene dada por:

$E = E_o + E_{vib}$

Donde E_o es la energía electrónica en el estado fundamental y E_{vib} es la energía vibracional.

Los valores permitidos para la energía vibracional vienen dados por la expresión:

$$E_{vib} = (v + \frac{1}{2})\,\varepsilon \qquad v = 0, 1, 2,\ldots \qquad \varepsilon = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu(AB) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Donde h es la constante de Planck, v es el número cuántico vibracional, k es la constante de fuerza, y μ es la masa reducida de la molécula. A 0 K, podemos suponer que v es cero, y que E_o y k no varían con la sustitución isotópica de la molécula.

a. Calcula la variación de entalpía, $\Delta_r H$, en $kJ \cdot mol^{-1}$, para la siguiente reacción a 0 K.

$H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2\ HD(g)$

El deuterio, D, es un isótopo del átomo de hidrógeno con número másico 2. Para la molécula H_2, k es 575,11 $N \cdot m^{-1}$, y las masas molares isotópicas del H y D son 1,0078 y 2,0141 $g \cdot mol^{-1}$, respectivamente. Datos: $\varepsilon_{H_2} = 1{,}1546 \cdot \varepsilon_{HD}$ y $\varepsilon_{D_2} = 0{,}8167 \cdot \varepsilon_{HD}$ a 0 K.

b. Calcula la frecuencia (en s^{-1}) que debe tener un fotón (infrarrojo) para que sea absorbido por la molécula HD. (*Si no has conseguido calcular* ε_{HD} *, usa* $8{,}000\times10^{-20}$ J *para este apartado.)*

c. Las energías electrónicas del átomo de H vienen dadas por la expresión

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \ldots \qquad \text{donde } R_H = 13{,}5984\ eV, \quad 1\ eV = 1{,}602\times10^{-19}\ J$$

i. La energía total de la molécula H_2 en su estado fundamental es -31,675 *e*V, con respecto al mismo origen tomado para el átomo de hidrógeno. Calcula la energía de disociación (en *e*V) de una molécula de hidrógeno en su estado fundamental de tal forma que los dos átomos de H se generen también en su estado fundamental.

ii. Una molécula de H_2 en su estado fundamental se disocia después de absorber un fotón de 77,0 nm de longitud de onda. Determina todos los posibles estados electrónicos para los átomos de hidrógeno producidos. En cada uno de estos casos, ¿cuál es la energía cinética total (en *e*V) para los átomos de hidrógeno disociados?

d. Calcula la afinidad electrónica del ion H_2^+ (en *e*V) si su energía de disociación es de 2,650 *e*V. (*Si no has conseguido calcular la energía de disociación de la molécula H_2, usa 4,500 eV para este apartado.)*

Afinidad electrónica = *e*V

Problema 4 9,0% del total

a	b	c	d	e	f	g	Problema 4	x%
4	3	6	3	4	6	4	30	9,0

El hidrógeno resulta ser la mejor opción como combustible cuando se trata de la generación de energía sostenible. La manera más eficiente de emplearlo es generando energía eléctrica en una celda de combustible, sin embargo su almacenamiento en grandes cantidades constituye todo un desafío en esta área de investigación. Entre los hidruros considerados como buenos materiales para el almacenamiento de hidrógeno, encontramos al borohidruro de sodio ($NaBH_4$), que es estable, no es tóxico, ni dañino al medio ambiente. La hidrólisis del borohidruro de sodio para liberar H_2 gas es una reacción lenta a temperatura ambiente y por lo tanto debe ser catalizada.

$$NaBH_4(aq) + 2\,H_2O(l) \xrightarrow{\text{catalyst}} Na^+(aq) + BO_2^-(aq) + 4\,H_2(g)$$

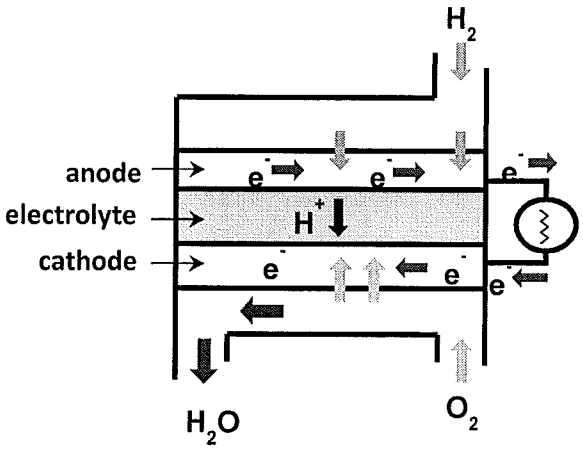
Los catalizadores más activos para este tipo de reacciones son los nanoagregados coloidales de rutenio(0), incluso a temperatura ambiente permiten obtener el máximo rendimiento en la liberación de H_2. Estudios cinéticos muestran que la hidrólisis de borohidruro catalizada es una reacción de primer orden respecto al catalizador, pero de orden cero respecto al sustrato. La velocidad de producción de hidrógeno por mol de rutenio es 92 mol $H_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ a 25 °C.

a. Calcula la cantidad de catalizador de rutenio (en mg) que debe ser añadida a 0.100 L de una solución 1.0 M de $NaBH_4$ para generar hidrógeno gaseoso a una velocidad de 0.100 $L \cdot \text{min}^{-1}$ a 25 °C y 1,0 atmósfera.

b. Considerando la velocidad de liberación de hidrógeno, calcula durante cuánto tiempo estará la celda en funcionamiento.

c. La energía de activación de Arrhenius para la reacción catalizada es E_a = 42,0 kJ·mol^{-1}. Calcula la temperatura a la cual se debe trabajar para alcanzar la misma velocidad de reacción con la mitad de catalizador de rutenio que la empleada a 25,0 °C.

d. Una celda de combustible está formada por tres componentes que se ubican uno a continuación del otro: el ánodo, el electrolito y el cátodo. El hidrógeno funciona como combustible y el oxígeno es el agente oxidante. En la interfase entre los componentes ocurren las siguientes reacciones:



$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

$H_2(g) + 2OH^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e^-$

La reacción global es

$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ H_2O(l)$

El hidrógeno para alimentar esta celda es obtenido a partir de la hidrólisis de borohidruro de sodio.

Calcula el potencial estándar para la semirreacción catódica, sabiendo que el potencial estándar de reducción para la semirreacción anódica vale –0,83 V y $\Delta_f G°$ ($H_2O(l)$) vale -237 $kJ \cdot mol^{-1}$.

e. Calcula el volumen de aire (a 25 °C y 1,0 atm) necesario para que en esta celda se genere una corriente de 2,5 A durante 3,0 h. Considera que el aire contiene un 20% (en volumen) de $O_2(g)$.

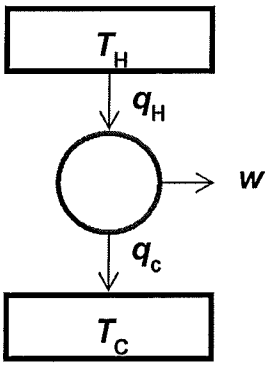
f. La eficiencia de la celda está dada por la relación entre el trabajo producido y el calor disipado. Por lo tanto la eficiencia máxima para una celda de combustible está determinada por:

$$\eta_{celda} = \frac{\text{trabajo}}{\text{calor}}$$

Calcula la eficiencia máxima para esta celda de combustible, a partir de los siguientes datos a 25 °C y presión estándar.

	$S°$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$H_2(g)$	130,7
$O_2(g)$	205,2
$H_2O(l)$	70,0

g. El segundo principio de la termodinámica establece que es imposible transformar todo el calor q_H de un reservorio a alta temperatura, T_H, en trabajo (w). Siempre habrá una cierta cantidad, q_C, que será transferida a un segundo reservorio de baja temperatura, T_C. Por lo tanto, no es posible termodinámicamente tener una máquina térmica cuya eficiencia energética η sea del 100%. La máxima eficiencia se logra cuando se trabaja en forma reversible mediante un ciclo de Carnot.



Para una máquina térmica funcionando reversiblemente entre dos reservorios de calor se cumplen las siguientes relaciones:

$$q_H = w + q_C$$

y

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

Calcula el valor de T_H de una máquina de Carnot que permita mantener la eficiencia de la celda calculada en el apartado (**f**), sabiendo que T_C vale 40 °C. *(Si no calculaste el valor de la eficiencia del apartado (**f**) considera que vale 0,80)*

Problema 5

7,0% del total

a		b	c	d	e	f	g	Problema 5	x%
i	ii	1	6	5	2	2	6	30	7,0
5	3								

Los compuestos polinitrogenados tienen un gran potencial para ser usados como materiales de alta densidad energética. No obstante, estos compuestos son inestables termodinámicamente. Sus reacciones de descomposición hacia productos más estables producen una gran cantidad de energía. Las únicas especies polinitrogenadas que se conocen son N_2, N_3^- y N_5^+, aisladas en 1772, 1890 y 1999, respectivamente, y el recientemente descubierto, anión cíclico N_5^-.

a. (i) Escribe las estructuras de Lewis para el N_5^+ con tres formas resonantes energéticamente favorables, mostrando los pares de electrones libres y las cargas formales. Dibuja también la geometría molecular del N_5^+.

N_5^+

Estructuras de Lewis

Geometría molecular

(ii) Escribe las estructuras de Lewis para el N_5^- cíclico con cinco formas resonantes energéticamente favorables, mostrando los pares de electrones libres y las cargas formales. Dibuja también la geometría molecular del N_5^- cíclico.

N_5^- cíclico

Estructuras de Lewis

Geometría molecular

b. La síntesis del $[N_5^+][AsF_6^-]$, un sólido iónico blanco, se consiguió mediante la reacción de $[N_2F^+][AsF_6^-]$ con ácido hidrazoico, HN_3, en HF líquido a -78 °C. Escriba la ecuación ajustada para esta reacción.

La preparación del $[N_2F^+][AsF_6^-]$ require de la reacción del N_2F_2 con un ácido de Lewis fuerte como el AsF_5, tal como se muestra a continuación:

$x\ C(grafito) + AsF_5 \rightarrow C_x{\cdot}AsF_5$ (grafito intercalado, con x = 10-12)

$2\ C_x{\cdot}AsF_5 + N_2F_4 \rightarrow 2\ [C_x^+][AsF_6^-] + trans\text{-}N_2F_2$

$trans\text{-}N_2F_2 + AsF_5 \rightarrow [N_2F^+][AsF_6^-]$

En la síntesis del N_2F_2 se forma el isómero *trans*, el cual es termodinámicamente menos estable que el *cis*-N_2F_2. Sin embargo, para la conversión del *trans*-N_2F_2 al *cis*-N_2F_2 se necesita superar una gran barrera energética de 251 kJ/mol, de tal manera que el equilibrio entre el isómero *cis* y el *trans* no se establece significativamente sin la presencia de un catalizador adecuado.

Cuando el isómero *trans*-N_2F_2 se mantiene en un envase cerrado durante 6 días, a temperatura ambiente y en presencia de una pequeña cantidad de SbF_5 que actúa como catalizador, se establece el equilibrio *cis-trans*, como se muestra debajo:

$$trans\text{-}N_2F_2 \underset{}{\overset{25\ °C}{\rightleftharpoons}} cis\text{-}N_2F_2$$

Las entalpías estándar de formación del *trans*- y del *cis*-N_2F_2 son 67,31 and 62,03 kJ/mol, respectivamente, y sus entropías estándar a 25 °C son 262,10 and 266,50 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, respectivamente.

c. Encuentre la relación entre el número de moléculas *cis*-N_2F_2 y el número de moléculas *trans*-N_2F_2 en la mezcla en equilibrio a 25 °C.

$\frac{[cis]}{[trans]}$ = a 25 °C.

d. Escribe las estructuras de Lewis que muestren la geometría del ion N_2F^+ y las de los isómeros *trans*- y *cis*- del N_2F_2. Incluya los pares de electrones libres y las cargas formales. Indique la hibridación de cada uno de los átomos de nitrógeno en N_2F_2 y en el N_2F^+.

trans-N_2F_2	*cis*-N_2F_2	N_2F^+

El sólido $[N_5^+][AsF_6^-]$ es apenas estable a temperatura ambiente pero reacciona de forma explosiva con agua para formar pentafluoruro de arsénico, fluoruro de hidrógeno y nitrógeno y oxígeno moleculares.

e. Escribe la ecuación ajustada de la reacción entre el $[N_5^+][AsF_6^-]$ y agua.

La conversion del $[N_5^+][SbF_6^-]$ a otras sales de N_5^+ se puede lograr mediante reacciones de transposición de iones, como se muestra a continuación:

$$[N_5^+][SbF_6^-] + [M^+][X^-] \longrightarrow [N_5^+][X^-] + [M^+][SbF_6^-]$$

donde $M^+ = Na^+, K^+, Cs^+$; X^- = anión grande, como el SnF_6^{2-} o el $B(CF_3)_4^-$.

Dado que el $[Cs^+][SbF_6^-]$ tiene una solubilidad pequeña en HF anhidro, y el $[K^+][SbF_6^-]$ tiene una baja solubilidad en SO_2, estos dos solventes han sido ampliamente utilizados para llevar a cabo reacciones de metátesis entre -78 °C y -64 °C, respectivamente.

f. Escriba la reacción ajustada para la preparación del $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ y del $[N_5^+][B(CF_3)_4^-]$ en solución, a partir de $[Cs^+]_2[SnF_6^{2-}]$ y $[K^+][B(CF_3)_4^-]$, respectivamente. Indique el disolvente respectivo.

Cuando el $[N_5^+]_2[SnF_6^{2-}]$ se descompone de forma controlada a 25-30 °C, se forman $[N_5^+][SnF_5^-]$ y N_5F. La sal $[N_5^+][SnF_5^-]$ es un sólido blanco que tiene una estabilidad térmica comparable a la del $[N_5^+][SbF_6^-]$ (50 – 60 °C). El espectro de RMN de ^{119}Sn en disolución ha mostrado que el anión SnF_5^- en este compuesto es, realmente, una mezcla de dímeros y tetrámeros polianiónicos. En ambos polianiones el número de coordinación del Sn es 6 y ambos contienen átomos puente de flúor.

g. Dibuja las estructuras del dímero y del tetrámero polianiónicos.

Nombre: Código:

Problema 6 7,0% del total

a	b	c	d	e	f	g	Problema 6	x%
5	3	4	2	5	3	1	23	7,0

La extracción del oro utilizando cianuro de sodio (venenoso), produce muchos problemas medioambientales y alarma social por el uso del llamado "proceso cianurado". El oro se puede extraer por via húmeda (lixiviación) utilizando tiosulfato. En este proceso, el reactivo principal es el tiosulfato amónico, $(NH_4)_2S_2O_3$, que es muy poco tóxico. El proceso es bastante complicado y necesita ser explicado. La disolución que se usa para lixiviar el oro contiene $S_2O_3^{2-}$, Cu^{2+}, NH_3, y O_2 disuelto. La disolución debe tener un pH mayor que 8,5 para que también haya amoníaco libre.

Según el mecanismo que se propone a continuación, se forma una micro-celda voltaica en la superficie de cada partícula de oro durante el proceso de lixiviación que opera de la siguiente forma:

Ánodo:

$$Au(s) + 2\ NH_3(aq) \longrightarrow [Au(NH_3)_2]^+(aq) + e^-$$

$$[Au(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Au(S_2O_3)_2]^{3-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$$

Cátodo:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + e^- \longrightarrow [Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 2\ NH_3(aq)$$

$$[Cu(NH_3)_2]^+(aq) + 3\ S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + 2\ NH_3(aq)$$

a. Escribe la reacción global de esta celda voltaica.

b. En presencia de amoníaco, el O_2 oxida al $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ a $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Escribe una reacción ajustada para esta reacción de oxidación-reducción en medio básico.

c. En el proceso de lixiviación, el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ actúa como catalizador para acelerar la disolución del oro. Escribe la reacción global de oxidación-reducción para la disolución del oro metálico, catalizada por el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

d. Dibuja la geometría de la coordinación del oro en los iones complejos $[Au(NH_3)_2]^+$ y $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$, indicando los átomos coordinados.

	$[Au(NH_3)_2]^+$	$[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$
Geometría		

e. Las constantes de formación, K_f, de los complejos $[Au(NH_3)_2]^+$ y $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ son $1{,}00\times10^{26}$ and $1{,}00\times10^{28}$, respectivamente. Considera una disolución lixiviante, en la que las concentraciones de equilibrio sean las siguientes:

$[S_2O_3^{2-}]$ = 0,100 M; $[NH_3]$ = 0,100 M; concentración total of oro(I) = $5{,}50\times10^{-5}$ M.

Calcula el porcentaje de ion oro(I) que existirá en forma de complejo de tiosulfato.

% de Au(I) en forma de $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$

f. Cuando la concentración de O_2 no es suficiente y el pH>10, el $S_2O_3^{2-}$ reduce al $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ a $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ con formación de ion tetrationato, $S_4O_6^{2-}$:

$$2\ [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq) + 8\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ [Cu(S_2O_3)_3]^{5-}(aq) + S_4O_6^{2-}(aq) + 8\ NH_3(aq)$$

En medio básico, el tetrationato dismuta (desproporción) en tritionato, $S_3O_6^{2-}$, y tiosulfato. Escribe la reacción ajustada para esta reacción de dismutación.

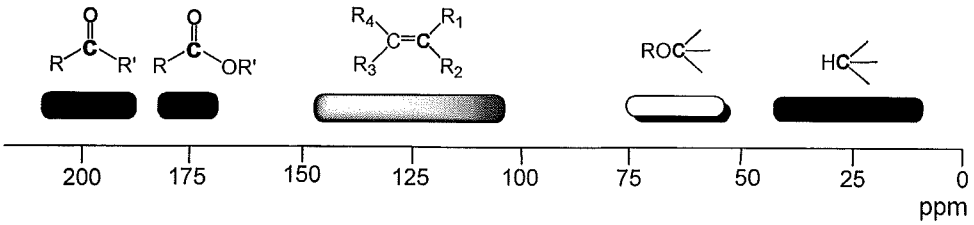
dismutación

g. Cuando la concentración de O_2 es demasiado alta, oxida al $S_2O_3^{2-}$ a tritionato y sulfato. Escribe la ecuación ajustada de esta reacción.

Nombre: Código:

Problema 7 8,5% del total

A	S	B	C	D	E	F	G_1	G_2	H	I	J	K	L	M	1a	1b	Problema 7	x%
2	2	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	26	8,5

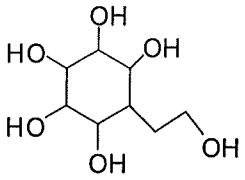


Intervalos de desplazamiento químcos de ^{13}C-RMN para algunos grupos funcionles

Síntesis de un carboazúcar

Los carbohidratos son componentes esenciales en las células y son una fuente de energía en los animales. Los carbohidratos pueden incluir desde azúcares símples (moléculas pequeñas) hasta sustancias macromoleculares. Cuando el anillo de oxígeno (oxígeno endocíclico) en los azúcares se sustituye por un átomo de carbono se forman los llamados ***pseudoazúcares*** o ***carboazúcares***. Los carboazúcares son hidrolíticamente estables frente a las enzimas y a los ácidos, por tanto los carboazúcares pueden utilizarse para la inhibición de la glicosidasa.

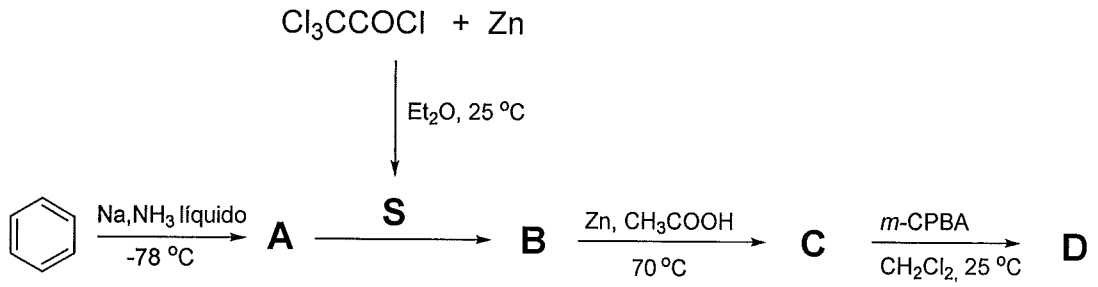
La síntesis total de dos carboazúcares isoméricos que tienen el esqueleto **1** se describe más adelante.



1

La síntesis total de **1** empieza con la reducción del benzeno con sodio en amoníaco líquido para dar **A**. En el espectro de ^{13}C-RMN aparecen solo dos señales a 124,0 y 26,0 ppm.

El cloruro de tricloroacetilo en la presencia de Zn da una especie reactiva **S**. Un equivalente de **S** reacciona mediante una cicloadición [2+2] con **A** para formar un producto racémico **B**. La reacción de **B** con Zn en ácido acético da **C**. El compuesto **C** contiene sólo carbono, hidrógeno y oxígeno: El espectro de ^{13}C-RMN de **C** muestra tres señales de carbono sp^2 a 210,0; 126,5 and 125,3 ppm.



La reacción de **C** con un equivlente de ácido *m*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA) en cloruro de metileno da **D** como producto mayoritario. El espectro de ^{13}C-RMN de **D** presenta tres señales en la región sp^2 a 177,0; 125,8 y 124,0 ppm.

Dibuja las structuras de **A**, **B**, **C**, **D**, y del intermedio **S**.

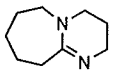
A	**S**	**B**
C	**D**	

Las reducción de **D** con $LiAlH_4$ da **E**, el cual reacciona con un exceso de cloruro de acetilo en piridina para dar **F**. Dibuja las estructuras (usa un solo enantiomero) de **E** y **F** usando la notación de líneas y cuñas. Asigna las configuraciones (*R* o *S*) de los carbonos asimétricos en **E**.

El compuesto **F** (usa el enantiómero dibujado) se hace reaccionar con bromo para dar los estereoisómeros $\mathbf{G_1}$ y $\mathbf{G_2}$. Dibuja las estructuras de $\mathbf{G_1}$ y $\mathbf{G_2}$ usando la notación de líneas y cuñas.

Una mezcla de $\mathbf{G_1}$ y $\mathbf{G_2}$ se hace reaccionar con dos equivalentes de 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), qué es una amina que actúa como base fuerte, para dar **H**. Dibuja la estructura de **H** usando la notación de líneas y cuñas.

$$\mathbf{D} \xrightarrow[25\ ^{o}C]{LiAlH_4,\ Et_2O} \mathbf{E} \xrightarrow[Piridina,\ 25\ ^{o}C]{CH_3COCl} \mathbf{F} \xrightarrow[CH_2Cl_2,\ 0\ ^{o}C]{Br_2} \mathbf{G_1} + \mathbf{G_2} \xrightarrow[Benceno,\ reflujo]{DBU\ (2\ eq)} \mathbf{H}$$

DBU = 

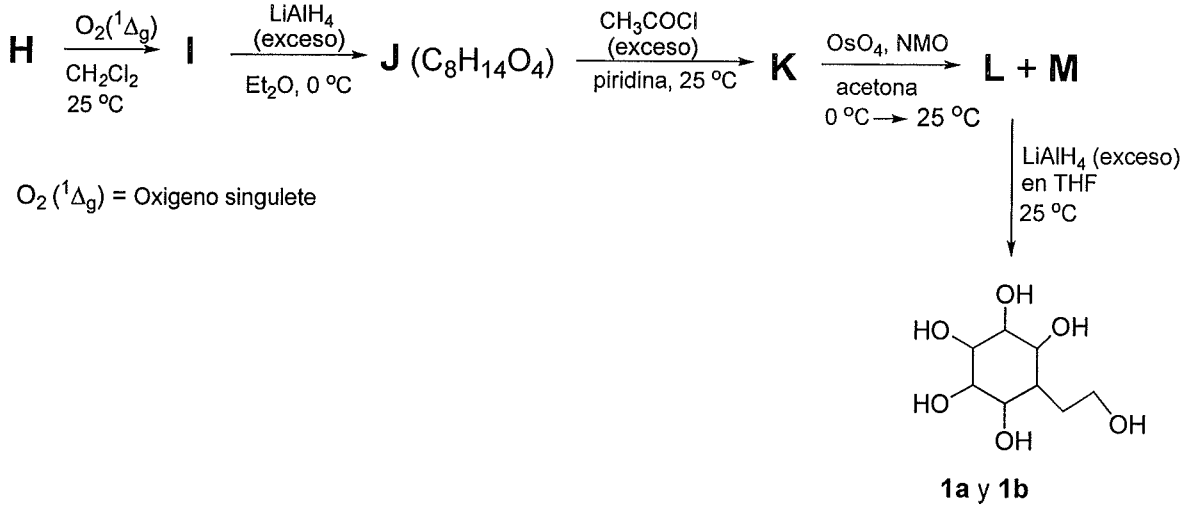
E	**F**
G_1 y G_2	**H**

La reacción de **H** con oxígeno singulete (generado *in situ*) da **I**. Aunque se pueden formar dos isómeros teóricmente, **I** se forma como un solo isómero debido a los imperdimentos estéricos y a la repulsión electrónica.

La reacción de **I** con un exceso de $LiAlH_4$ da el compuesto **J**. El espectro de ^{13}C-RMN de **J** tiene 8 señales, dos de ellas en la región sp^2.

La reacción de **J** con un exceso de cloruro de acetilo en presencia de piridina da **K**. La reacción de **K** con OsO_4 en presencia de 4-methylmorfolina-4-óxido (NMO) da los etereoisómeros **L** y **M.**

La reducción con un exceso de $LiAlH_4$ de **L** y **M** da los estereoisomeros **1a** y **1b**, respectivamente.



O_2 ($^1\Delta_g$) = Oxigeno singulete

Dibuja las estructras de **I, J, K, L, M, 1a**, y **1b** usando la notación de líneas y cuñas.

I	**J**
K	**L** y **M**

Nombre: Código:

1a y **1b**

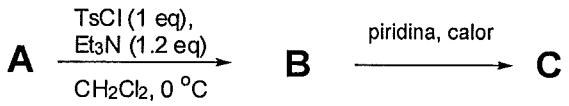
Problema 8 6,5% del total

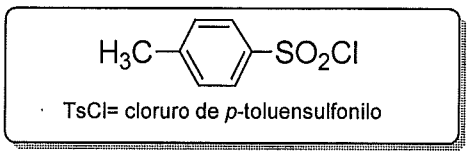
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	Problema 8	x%
2	2	2	2	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	18	6,5

La química "Click" es un concepto introducido por K. B. Sharpless en el 2001 el cual describe un conjunto de reacciones que permiten generar de manera rápida, efectiva y cuantitativa, sustancias a través de la unión de pequeñas unidades bajo condiciones suaves. Esta metodología ha sido aplicada recientemente como el paso clave en la siguiente síntesis de compuestos bicíclicos. El ácido mandélico es un compuesto natural muy versátil y ampliamente usado en síntesis para introducir un centro quiral. La reducción del ácido (*R*)-mandélico con $LiBH_4$ produce **A**.

(*R*)-Mandelic acid **A**

La reacción de **A** con 1 equivalente del cloruro de *p*-toluenesulfonilo da **B**. Calentando **B** en piridina se forma **C**. Durante esta transformación, los compuestos **B** y **C** retienen su configuración absoluta

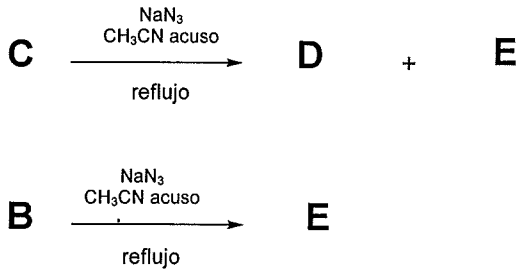




Dibuja las estructuras de **B** y **C** con la estereoquímica correcta. Usa la notación de líneas y cuñas para resolver todos los apartados de este problema.

B	C

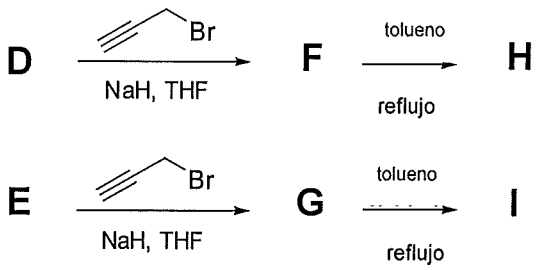
La reacción de **C** con azida de sodio en una disolución acuosa de acetonitrilo da una mezcla de regioisómeros enatiopuros **D** y **E** en una relación 3:1. Por otro lado, el compuesto **B** da **E** como único producto bajo las mismas condiciones.



Dibuja las estructuras de **D** y **E** con la estereoquímica correcta.

D	E

Parte I: Los compuestos **D** y **E** se hacen reaccionar por separado con NaH y 3-bromoprop-1-ino para formar **F** y **G**, respectivamente. El calentamiento de **F** y **G** en tolueno origina los productos bicíclicos **H** e **I**, respectivamente.

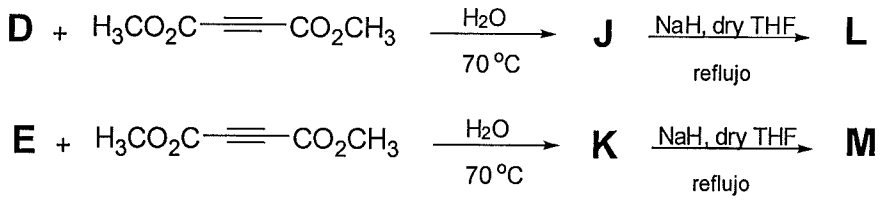


Dibuja las estructuras **F**, **G**, **H** y **I** con la estereoquímica correcta.

F	G

H	I

Parte II: Los compuestos **D** y **E** se hacen reaccionar de manera separada con dimetil acetilendicarboxilato en agua a 70°C para formar los regioisómeros monocíclicos ópticamente activos **J** y **K**. Seguidamente, la reacción de **J** y **K** con NaH da los productos bicíclicos **L** y **M**, respectivamente, ambos de fórmula $C_{13}H_{11}N_3O_4$.



Dibuja las estructuras **J**, **K**, **L** y **M** con la estereoquímica correcta.

J	K
L	M