



**V OLIMPIADA HONDUREÑA DE QUÍMICA**  
**EXAMEN TEÓRICO**  
**CATEGORÍA MARIE CURIE**

**Autores:** Fredy Rodríguez, Claudia Coca, Marcio Rodríguez, Adal Martínez, Ethan Marín, Wilmer Miranda, Saúl Soto Zúñiga y Adrián Gallardo Loya

**Código de participante:** \_\_\_\_\_ **Puntaje:** \_\_\_\_\_ /60

**INSTRUCCIONES PARA EL EXAMEN:**

1. Debes escribir **tu información** dentro del espacio indicado en esta primera página del examen. **NO debes escribir tu nombre** en ninguna parte del examen, únicamente escribe tu código.
2. Dispones de un periodo de **20 minutos** para **revisar** el exámen, después de este periodo cuentas con **CUATRO HORAS** para trabajar en los problemas. **No leas las preguntas** hasta que se indique el comienzo del periodo de revisión.
3. Durante los **20 minutos** del periodo de revisión **deberás leer el exámen en su totalidad**. Durante este periodo deberás **verificar que el exámen cuente con todas las 15 páginas de preguntas**, en caso de que falten páginas notifica a un supervisor. Verifica que el examen corresponda con tu **categoría** (**este es el examen de la categoría Marie Curie 10°, 11°, 12° y 9° del sistema anglosajón**). En caso de tener **DUDAS** sobre los problemas debes solicitar la ayuda de un **supervisor**, que se comunicará con los autores de los ejercicios para ayudarte en caso de ser pertinente.
4. Realiza los **PROCEDIMIENTOS** de forma **ORDENADA** dentro de los **RECUADROS** correspondientes a cada problema, lo que se escriba fuera del recuadro **NO SE TOMARÁ EN CUENTA**. **Indica claramente el inciso** de cada pregunta que se responde, mostrando **tus procedimientos** y **CIRCULANDO tu RESULTADO FINAL**, el cual **debe** estar escrito con **TINTA**. La evaluación de preguntas con \* **tomará en cuenta el procedimiento**.
5. Los resultados numéricos carecen de significado si no tienen **UNIDADES**. Es **MUY IMPORTANTE** que indiques las **UNIDADES** en todas tus **RESPUESTAS** y **PROCEDIMIENTOS** para evitar la **CANCELACIÓN del PUNTAJE**.
6. Requieres utilizar una **calculadora científica NO programable** sin función de graficar. **Se decomisará cualquier calculadora con funciones no permitidas**. Usar **TABLAS PERIÓDICAS** ajenas a la incluida en el examen **NO** está permitido por ningún motivo.
7. **Sugerimos MUY FUERTEMENTE** que empieces con las preguntas que te parezcan **MÁS FÁCILES**. Aprovecha el periodo de revisión para **identificar** las preguntas que **más facilidad** tengas para resolver. **No te detengas mucho tiempo en preguntas que no puedes resolver**.
8. Debes **DEJAR de trabajar** inmediatamente cuando se dé la señal de finalización. Cualquier demora en hacerlo puede resultar en **tu DESCALIFICACIÓN**.

## FISICOQUÍMICA, PROBLEMA 1: LOS HONGOS DE INTIBUCÁ (12 puntos)

Una de las especies del reino *fungi* más reconocidas de Intibucá, Honduras, es el choro, cuyo nombre taxonómico es *amanita caesárea*. Este hongo silvestre es un manjar local de gran sabor, y se recolecta después de las primeras lluvias de mayo. La popularidad de este ingrediente es motivo de celebración internacional, por lo cual se le dedica un evento importante: el Festival del Choro y el Vino.

Los hongos son fundamentales en los ecosistemas y la química por ser capaces de descomponer materia orgánica, producir enzimas y metabolitos secundarios para la industria farmacéutica, alimentaria y de materiales, y por participar en ciclos biogeoquímicos clave como el del carbono. Además, algunos hongos son investigados por sus propiedades para la biorremediación de residuos tóxicos.



**Problema 1.1.** Los hongos filamentosos, como el *aspergillus niger*, se cultivan en fermentadores para producir ácido cítrico. Durante el metabolismo, el hongo consume O<sub>2</sub> y libera CO<sub>2</sub>. En sistemas cerrados, el gas puede acumularse y desviar su comportamiento del de un gas ideal. Se tiene un biorreactor cuyo volumen es de 5 L, está a 310 K y hay 2.0 moles de CO<sub>2</sub>.

a) Calcula la presión usando la ley de los gases ideales.

\*b) Calcula la presión del gas usando la ecuación de Van der Waals, considerando los parámetros para CO<sub>2</sub>: a = 3.59 L<sup>2</sup>·atm/mol<sup>2</sup>, b = 0.0427 L/mol.

c) Calcula el error porcentual entre ambas presiones.

d) Calcula el factor de compresibilidad (Z) usando la ecuación mostrada. Para el valor de la presión usa el que calculaste en el inciso b).

<p><b>a) 1 punto</b></p> $P \times V = n \times R \times T$ <p>R: 0.082 atm L / mol K</p>	<p><b>b) 1 punto</b></p> $(P + \frac{n^2 a}{V^2}) \times (V - nb) = nRT$
<p><b>c) 0.5 puntos</b></p> $\%E = \frac{P_{(a)} - P_{(b)}}{P_{(b)}} \times 100\%$	<p><b>d) 0.5 puntos</b></p> $Z = \frac{PV}{nRT}$

**Problema 1.2.** El hongo *zygosaccharomyces* produce un poliol llamado manitol. En un biorreactor en particular el hongo generó un total de 0.500 mol de manitol en 1.00 kg de agua, además del manitol la mezcla del biorreactor contiene 0.100 mol.

a) Calcule la molalidad de la disolución. La molalidad representa la cantidad total de mol de todos los solutos ( $n$ ) por cada kilogramo de disolvente ( $m$ ).

b) Usando la molalidad que calculó en el inciso anterior, calcule la temperatura de fusión ( $T_f$ ) de esta mezcla, para esto se requiere la ecuación del descenso crioscópico. Considera que el punto de fusión del agua pura es 0 °C.

<b>a) 1 punto</b> $C_m = n/m$	<b>b) 1 punto</b> $T_f = 0^\circ\text{C} - K_f \times C_m$ $K_f = 1.86 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$
----------------------------------	---

**Problema 1.3.** Se monta una celda microbiana donde hongos y bacterias oxidan materia orgánica, lo cual libera electrones, estos pasan por el ánodo a un circuito externo. La celda microbiana tiene una diferencia de potencial de  $E=0.350$  voltios, mientras que el circuito al que está conectado tiene una resistencia de  $R=10 \Omega$ .

a) Calcula la corriente eléctrica del circuito en amperios.

b) Calcula la potencia eléctrica de acuerdo a la corriente real.

\*c) Por otro lado, calcula la corriente eléctrica en amperios (equivalente a c/s) que se esperaría generar, dado que esta celda se realiza la siguiente semirreacción de oxidación:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^-$  y se consumen 0.00010 mol de glucosa cada hora.

d) Calcula la eficiencia de la celda dividiendo la corriente real (la del inciso a) con la corriente esperada de acuerdo a la reacción (la del inciso c). Da tu resultado como un porcentaje.

<b>a) 0 puntos</b> $I = E \div R$ I: corriente eléctrica en A	<b>b) 0.5 puntos</b> $P = E \times I$ P: potencia eléctrica en W
<b>c) 2 puntos</b> La carga (en c) de un mol de electrones es 96485 c/mol	<b>d) 0.5 puntos</b> $\% \text{Efic.} = 100\% \times (I_a \div I_c)$

**Problema 1.4.** Los hongos secretan enzimas que degradan celulosa para obtener glucosa. La degradación sigue una cinética de reacción de primer orden respecto a la concentración de celulosa. A 30 °C el sistema se comporta de la siguiente manera: la concentración inicial de celulosa es 0.50 mol/L\*, y después de 30 minutos la concentración disminuye a la mitad.

\* Debido a que la celulosa es un polímero, se considera su concentración en función de los mol de monómero que conforman todas las cadenas de celulosa por cada litro de disolución.

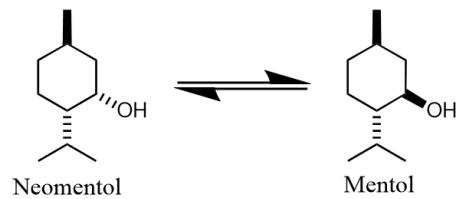
a) Indica el tiempo de vida media de la celulosa en este sistema, en segundos.

\*b) Calcula cuál será la concentración de la celulosa tras 4200 segundos si la concentración inicial de celulosa es 0.96 M.

a) 0 puntos

b) 2 puntos

**Problema 1.5.** Un hongo ficticio llamado *fusarium phdwilmerium* tiene una enzima que habilita un mecanismo de reacción sencillo para interconvertir dos diastereómeros del mentol. De acuerdo a simulaciones computacionales, el cambio en la energía de Gibbs ( $\Delta G$ ) para la reacción es de -2.3 kJ/mol a 25 °C.



\*a) Indica la constante de equilibrio de la reacción.

\*b) Calcula cuál será la fracción molar del diastereómero de mayor concentración.

a) 1 punto

$$\Delta G = -R \times T \times \ln(K_{eq})$$

$$R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

b) 1 punto

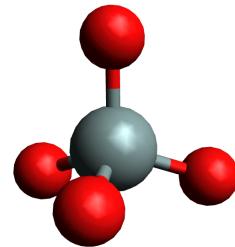
## QUÍMICA INORGÁNICA, PROBLEMA 2: OBSIDIANA Y CUARZO (12 puntos)

Desde la antigüedad los Lencas han trabajado de forma técnica y artesanal el mineral de la obsidiana, inicialmente para la elaboración de flechas y artículos filosos que se utilizaban para una variedad de actividades. En Honduras, una de las minas de obsidiana más importantes se encuentra entre Quiaterique y Yamaranguila. Ambas comunidades comparten una parte del cerro de los Hoyos, donde se encuentra la mina.



La obsidiana es un vidrio volcánico compuesto principalmente de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), cuya composición generalmente supera el 65% por masa, además puede contener iones de elementos como el Fe, K, Na y Ca, que le pueden conferir al mineral diferentes tonalidades.

Actualmente existe interés de grupos inversionistas de fabricar piezas exclusivas con este tipo de material, debido a su particular variedad de tonalidades, razón por la cual contratan a un equipo de profesionales de la química para que analicen la obsidiana proveniente de la zona. El químico a cargo, PhD. Wilmer, realiza una serie de procedimientos de análisis con las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, por las cuales confirma que se trata de un material amorfo (que no tiene una estructura periódica), y que los enlaces Si-O confieren al silicio una conformación tetraédrica con cuatro oxígenos vecinos.



**Problema 2.1.** La electronegatividad del silicio es de 1.90, la del oxígeno es de 3.44.

- a) Calcula la diferencia en las electronegatividades del enlace Si-O.
- b) Se considera que a partir de una diferencia de electronegatividades de 1.70 los compuestos tienen mayor carácter iónico que covalente. Indica la opción que mejor describa el enlace Si-O.

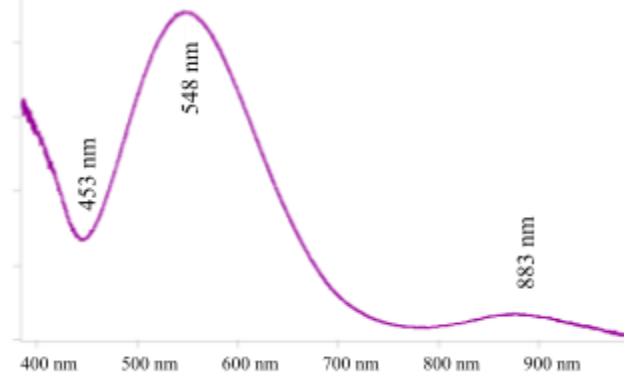
<b>a) 0.5 puntos</b>	<b>b) 0.5 puntos</b> Circula la opción correcta <u>Covalente Puro</u> <u>Covalente Polar</u> <u>Iónico</u> <u>Metálico</u>
----------------------	--

**Problema 2.2.** Existe una implicación energética de tener iones de sodio incorporados a la estructura de la obsidiana, si fuera a compararse con el  $\text{SiO}_2$  puro y amorfo, esta tendría diferentes características. Circula el enunciado correcto.

- |  |
|--|
| <b>0.5 puntos</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>I) La obsidiana sería más estable debido a la fuerza de atracción eléctrica de los cationes con la red de silicatos.</li> <li>II) La obsidiana sería más estable porque el sodio contribuye a la formación de enlaces covalentes.</li> <li>III) Serían igual de estables porque el sodio no tiene ningún impacto energético ya que es un elemento metálico.</li> <li>IV) El sodio impone efectos relativistas sobre las cadenas de silicatos por lo que la obsidiana es más estable.</li> </ul> |
|--|

**Problema 2.3.** PhD. Wilmer adquirió una muestra de amatista en una feria de minerales en Yamaranguila, dicha muestra fue estudiada por espectroscopía UV-Visible.

- a) De los tres números, circula la longitud de onda ( $\lambda$ ) de absorbancia máxima de la amatista.  
 b) Calcula la energía de la longitud de onda del inciso a) de acuerdo a la relación Plank-Einstein.

<b>a) 0.5 puntos</b> 	<b>b) 1 punto</b> $E = h \times c \div \lambda$ $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ $c = 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$
---	--

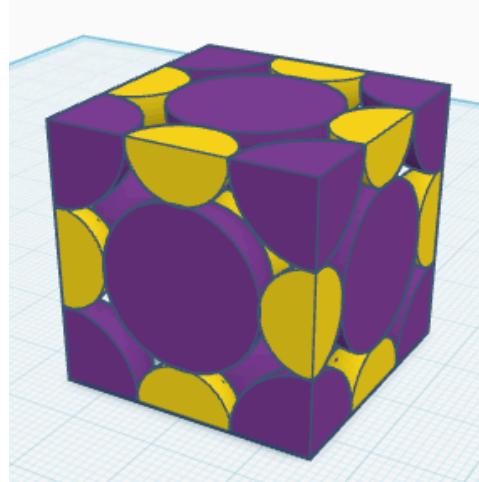
**Problema 2.4.** El color de la amatista se debe a un fenómeno llamado centro de color, en esencia, defectos y/o contaminación en los cristales ocasionan que haya absorciones fotónicas. En los cristales de haluros de metales alcalinos que tienen defectos, la energía de la transición electrónica responsable de la absorción fotónica es modelada por la ley empírica de Mollwo-Ivay, la cual indica que la energía de la transición electrónica ( $E$ , medida en eV) depende de la longitud de arista de la celda unitaria ( $L$ , medida en Å), y de dos constantes ( $a=16.7 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{1.8}$  y  $b=1.8$ ), las cuales se pueden explicar usando mecánica cuántica.

- a) Indica la energía de la transición electrónica del LiF, cuya longitud de celda unitaria es 4.02 Å.  
 \*b) Usa la relación Plank-Einstein para determinar la longitud de onda de la absorción, en nm.  
 c) Indica si esta transición energética cabe dentro del rango visible (400-800 nm).  
 d) El fluoruro de litio es menos soluble que el cloruro de sodio, indica por qué.

<b>a) 0.5 puntos</b> $E = a \times (L/2)^{-b}$	<b>b) 1 punto</b> $E = h \times c \div \lambda$ $h = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ $c = 2.99 \times 10^8 \text{ m/s}$ $1 \text{ m} = 10^9 \text{ nm}$
<b>c) 0.5 puntos</b>	<b>d) 1 punto</b>

**\*Problema 2.5.** Se tiene un cristal de yoduro de rubidio ( $\text{RbI}$ ), cuya celda unitaria se muestra en el recuadro. Este cristal tiene defectos que aportan centros de color. La densidad del yoduro de rubidio es de  $3.11 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ . Considera que  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , y que  $1 \text{ m} = 10^{10} \text{ \AA}$ . Calcula la longitud de onda en nm de la transición electrónica de estos centros de color.

6 puntos



### QUÍMICA ANALÍTICA, PROBLEMA 3: TOMANDO ARSÉNICO (12 puntos)

El departamento de Intibucá, ubicado en la región occidental de Honduras, se caracteriza por un relieve montañoso y una composición geológica de origen volcánico, por lo que sus suelos presentan propiedades químicas inorgánicas particulares. Dentro de los procesos geoquímicos relevantes, se destaca la presencia natural de arsénico en aguas subterráneas y superficiales: Este elemento puede encontrarse en forma de arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) o arsenito ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ) y sus ácidos correspondientes, lo cual plantea implicaciones ambientales y de salud pública, especialmente en comunidades agrícolas en donde se emplea esta agua para riego y consumo.



Los líderes de una comunidad de la zona que se dedica a actividades del rubro agrícola, preocupados por esa información solicitan ayuda a estudiantes de la olimpiada para analizar sus fuentes de agua de riego, los resultados que presentan el equipo de químicos encargados del proyecto muestran que las fuentes de aguas subterráneas y superficiales contienen arsénico en forma de ácido arsenioso ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ), por lo que proponen un método de remediación el cual consiste en la oxidación del ácido arsenioso a ácido arsénico ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) que luego se remueve precipitandolo con iones metálicos.

**Problema 3.1.** Para la oxidación del ácido arsenioso se decidió usar el oxidante más barato: el aire. El aire es una mezcla de varios gases, de los cuales sus componentes son el nitrógeno ( $\text{N}_2$  al 78.1% v/v), el oxígeno ( $\text{O}_2$  al 20.9% v/v), el argón ( $\text{Ar}$  al 0.9% v/v), entre otros.

a) Balancea la reacción entre el ácido arsenioso y el oxígeno del aire para formar ácido arsénico.

\*b) Calcula cuántos litros de aire (a 273 K y 1 atm) se requiere para oxidar 4 mol de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ .

<b>a) 2 puntos</b>  $\underline{\quad}\text{H}_3\text{AsO}_3 + \underline{\quad}\text{O}_2 \rightarrow \underline{\quad}\text{H}_3\text{AsO}_4$	<b>b) 1 punto</b> $P \times V = n \times R \times T$ R: 0.082 atm L / mol K
---	---

**Problema 3.2.** Una vez el ácido arsenioso se oxida para formar el ácido arsénico ( $H_3AsO_4$ ) este se requiere desprotonar con hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) para formar el ión arseniato ( $AsO_4^{3-}$ ). Los  $K_a$  del  $H_3AsO_4$  son  $10^{-2.24}$ ,  $10^{-6.96}$  y  $10^{-11.50}$  para cada desprotonación respectivamente.

a) Indica la especie química de arseniatos que domina a un pH de 10.0, el diagrama que se muestra es la representación gráfica de la información que se da en el problema.

\*b) Calcula a qué pH se debe tener el agua para que el 99% de la concentración de arseniatos se encuentre como  $AsO_4^{3-}$ , el 1% restante debe ser de  $HAsO_4^{2-}$ .

\*c) La concentración de arsénico en esta muestra particular de agua resultó ser de 2 partes por millón (2 mg de As por L de agua). Indica cuántos gramos de  $NaOH$  se requiere para neutralizar 100 litros de esta muestra con arsénico. Considera que todo el arsénico está en forma de  $H_3AsO_4$  que 1000 mg son un gramo y que por cada mol de  $H_3AsO_4$  se requieren 3 mol de  $NaOH$ .

<p><b>a) 2 puntos</b></p>	<p><b>b) 1 punto</b>  <math>10^{-11.50} = [AsO_4^{3-}] \times [H^+] \div [HAsO_4^{2-}]</math>  <math>pH = -\log[H^+]</math>  <b>[X] significa:</b>  <b>concentración molar de "X"</b></p>
<p>Circula la opción correcta:</p> <p><math>H_3AsO_4</math>    <math>H_2AsO_4^-</math>    <math>HAsO_4^{2-}</math>    <math>AsO_4^{3-}</math></p>	
<p><b>c) 2 puntos</b></p>	

**Problema 3.3.** Al tener la disolución de ión arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) los químicos agregaron poco a poco disoluciones con nitratos de iones metálicos. Estos iones forman precipitados con el arseniato pero también con el ión hidróxido, por lo cual las dos reacciones compiten. Esto significa que hay iones que precipitan el ión  $\text{OH}^-$  antes de precipitar altas cantidades de  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Las constantes del equilibrio de solubilidad de algunos iones metálicos con estos dos aniones se muestran a continuación. Fíjate en los exponentes.

$M^{n+}$	Hidróxido	$K_{ps}$	Arsenato	$K_{ps}$
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}(\text{OH})_3$	$10^{-27.0} = [\text{Eu}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3$	$\text{EuAsO}_4$	$10^{-22.5} = [\text{Eu}^{3+}] \times [\text{AsO}_4^{3-}]$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$10^{-5.89} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	$10^{-7.0} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{AsO}_4^{3-}]^2$
$\text{Ag}^+$	$\text{AgOH}$	$10^{-7.7} = [\text{Ag}^+] \times [\text{OH}^-]$	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$	$10^{-22.0} = [\text{Ag}^+]^3 \times [\text{AsO}_4^{3-}]$

- \***a)** Calcula la concentración mínima de  $\text{AsO}_4^{3-}$  que se alcanza al precipitar los arseniatos con cada ión antes de que precipite el hidróxido. Considera que el pH de estas mezclas es de 12.  
**b)** Indica la concentración mínima de arsénico en partes por millón que se puede alcanzar con este método utilizando el ión que puede precipitar mejor el  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

<b>a) 3 puntos</b>	<b>b) 1 punto</b>
--------------------	-------------------

## QUÍMICA ORGÁNICA, PROBLEMA 4: QUE BONITO ES INTIBUCÁ (12 puntos)

Intibucá, tierra lenca de altura, es conocida por sus cultivos de papa, fresa, café en microlotes y por la tradición de recolectar hongos silvestres. Estos productos forman parte de su cultura, economía y gastronomía. La química orgánica permite entender los aromas del café, los ácidos de la fresa, los compuestos de la papa e incluso las reacciones químicas asociadas a la conservación de los alimentos y al uso de agroquímicos.

En las cocinas de Intibucá, los fogones de leña y hornillas tradicionales son parte de la vida cotidiana. Cuando la madera se quema, ocurren procesos de combustión y pirólisis que generan no solo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , sino que cuando la combustión es incompleta puede liberar pequeñas cantidades de hidrocarburos como metano, etano, eteno, benceno y otros compuestos volátiles. Estos compuestos, aunque secundarios en la mezcla de gases, son un excelente modelo para estudiar cómo el carbono organiza sus enlaces en el espacio. Comprender su hibridación y geometría nos ayuda a explicar desde las moléculas más sencillas que se liberan en el humo hasta estructuras más complejas presentes en alimentos y productos naturales de la región.



**Problema 4.1.** El eteno es un hidrocarburo que se forma durante la combustión incompleta.

- Dibuja la estructura del eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e indica la hibridación de cada átomo de carbono.
- Indique cuántos enlaces sigma y cuantos enlaces pi tiene la estructura que dibujaste.
- Si el eteno se burbujea a una mezcla de ácido sulfúrico y agua se forma un alcohol. Dibuja la estructura de dicho alcohol.

a) 0.5 puntos

b) 0.5 puntos

c) 0.5 puntos

**Problema 4.2.** Durante los festivales de Intibucá se perciben miles de aromas, los cuales son principalmente ocasionados por compuestos orgánicos como los aldehídos, alcoholes y esteres. Dibuja la estructura del pentanal.

1 punto

**Problema 4.3.** El butano (  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$  ) reacciona con el bromo (  $\text{Br}_2$  ) en presencia de luz UV para formar 2-bromobutano y HBr. Este es un reactivo versátil que sirve para hacer varias reacciones.

a) Escribe la estructura del 2-bromobutano.

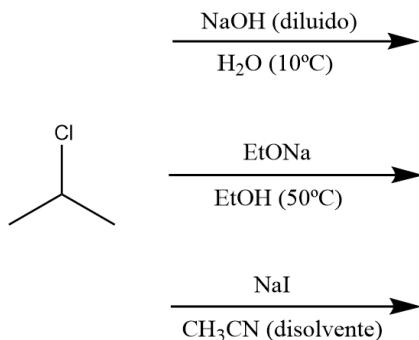
\*b) Elabora el mecanismo de reacción para la formación del 2-bromobutano.

a) 0 puntos

b) 2 puntos

**Problema 4.4.** En un laboratorio quieren usar el 2-cloropropano, cuya estructura se muestra en el recuadro, para formar realizar varias reacciones. Indica el producto principal de cada reacción.

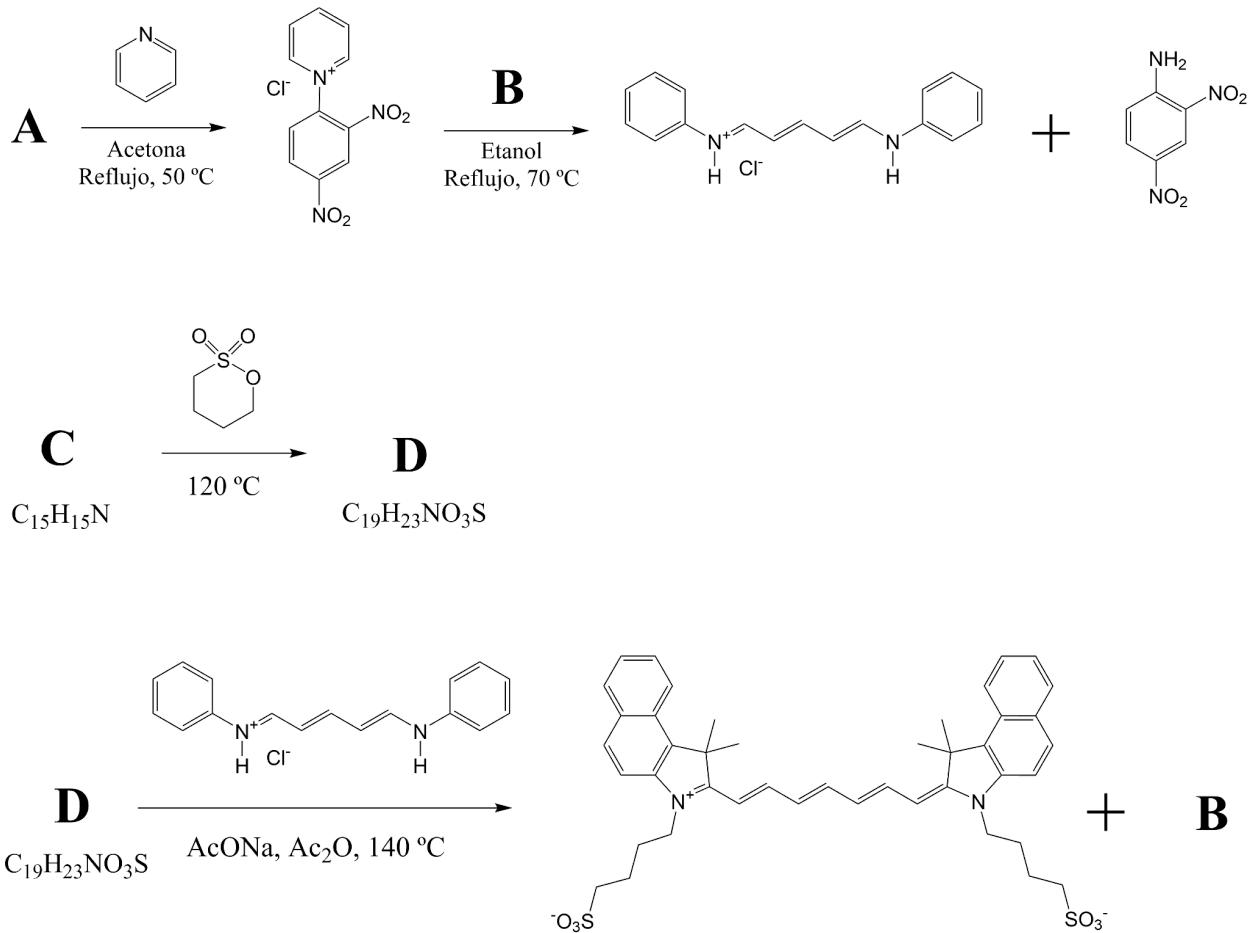
1.5 puntos



\***Problema 4.5.** Uno de los productos generados anteriormente es el propeno, el cual es un gas. Este propeno generado se burbujea a una disolución de  $\text{HCl}$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ . Indica el mecanismo de reacción de la reacción que ocurre.

2 puntos

**Problema 4.6.** Durante la recolección de hongos silvestres de Intibucá es posible confundir hongos comestibles con especies peligrosas, una de ellas siendo *amanita phalloides*, la cual tiene un compuesto sumamente hepatotóxico. Uno de los antídotos propuestos por un grupo de investigación es el verde de indocianina. Su síntesis total requiere varios pasos, los cuales se muestran a continuación.



Indica la estructura química de las sustancias faltantes en los pasos sintéticos: A, B, C y D.

a) 1 punto	b) 1 punto	c) 1 punto	d) 1 punto

## QUÍMICA AVANZADA: PROBLEMA 5: UN VERDADERO RETO (12 puntos)

Éxito.

**Problema 5.1.** En química cuántica, el modelo de Hückel es una forma aproximada de describir los electrones  $\pi$  conjugados en sistemas planos (como alquenos conjugados o anillos aromáticos). Para un ciclo con  $n$  átomos, las energías de los orbitales moleculares se calculan con:  $E_k = \alpha + 2\beta \cdot \cos(2\pi k/n)$ , donde  $k$  es un número cuántico con valores enteros que van desde el 0 hasta el  $n-1$ ,  $E_k$  representa la energía de los orbitales moleculares  $\pi$ , donde  $\alpha$  es la energía de un orbital atómico aislado,  $\beta$  ( $\beta = -2$  eV) representa la interacción entre átomos vecinos y  $n$  es el número de átomos que forman el ciclo conjugado. Considera el ión aromático de ciclopentadienilo ( $C_5H_5^-$ ).

Calcula la energía de la transición electrónica más energética que puede ocurrir entre los orbitales  $\pi$ .

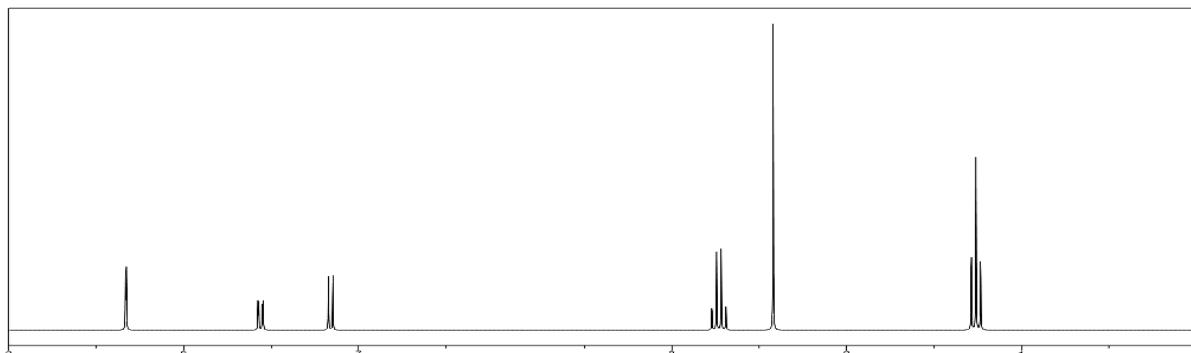
Revisa que tu calculadora esté configurada en radianes. Puedes solicitar ayuda de un supervisor.

3 puntos

**Problema 5.2.** El 2,4,6-trimetiltrioxano reacciona con el amoniaco a 200 °C y bajo presión para formar un producto aromático. Se muestran los resultados que se obtuvieron al hacer análisis de espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1.

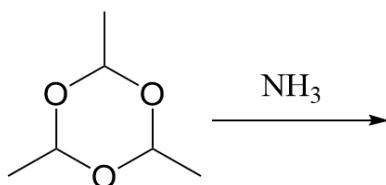
**NMR-1H:** 8.33 s i=1, 7.56 d i=1, 7.16 d i=1, 2.73 q i=2, 2.42 s i=3, 1.26 t i=3.

**MS:** El ión molecular tiene señal en 121 m/Z.



Indica la estructura química del producto.

3 puntos



**Problema 5.3.** El ión  $\text{TiO}^{2+}$  tiene una química redox interesante ya que dependiendo del medio este puede reaccionar y formar  $\text{Ti}^{3+}$ . El potencial de la semirreacción  $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}$  es de  $E^\circ = 0.19 \text{ V}$ . El  $\text{CH}_3\text{OH}$  puede ser oxidado bajo ciertas condiciones por el  $\text{TiO}^{2+}$  para formar  $\text{CH}_2\text{O}$ . El potencial de la semirreacción  $\text{CH}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  es de  $E^\circ = 0.13 \text{ V}$ .

Recuerda que  $E = E^\circ + (0.06/n_e) \cdot \log(K)$ . K representa la constante de equilibrio de la semirreacción de oxidación, expresada en concentraciones molares.

Indica a partir de qué pH se favorece más oxidación del  $\text{CH}_3\text{OH}$  por parte del  $\text{TiO}^{2+}$  que la oxidación de  $\text{Ti}^{3+}$  por parte del  $\text{CH}_2\text{O}$ .

3 puntos

**Problema 5.4.** En una celda de combustible de hidrógeno cuyo volumen es de 10 L, el hidrógeno gaseoso almacenado en el ánodo se alimenta a 300.0 K para reaccionar electroquímicamente. Debido a la compresión y a las condiciones reales de operación, el hidrógeno no se comporta como gas ideal y debe describirse modelarse con la ecuación de van der Waals cuya expresión es la siguiente:

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2}) \times (V - nb) = nRT$$

Los parámetros a y b están relacionados con las condiciones críticas de presión y temperatura del  $\text{H}_2$  de acuerdo a las siguientes relaciones:

$$T_c = (8a)/(27 R b) \text{ y } P_c = (a)/(27 b^2), R = 0.0831 \text{ barL/molK}$$

Para estudiar el gas  $\text{H}_2$  en la celda se realizó una prueba de presión de la celda, se introdujo  $\text{H}_2$  hasta alcanzar una presión de 10.378 bar. Se requirieron 4.134 mol.

Calcula la temperatura crítica del  $\text{H}_2$ . Considera que la presión crítica del  $\text{H}_2$  es de 12.93 bar. Puedes usar métodos numéricos. Puedes solicitar ayuda de un supervisor.

3 puntos