

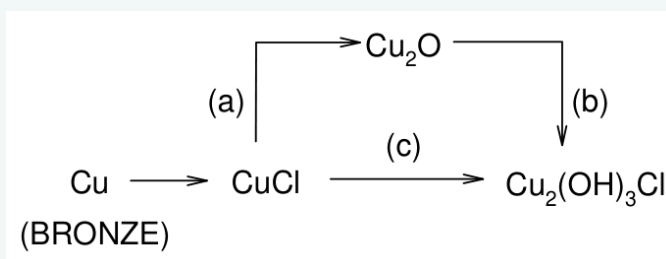
IChO 1995

Problemas teóricos y soluciones · Pekín, China · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1995/

Problema 1: Corrosión de un bronce antiguo y de una aleación de Cu-Zn

1.1 Un carillón, instrumento musical chino antiguo de bronce hallado en una excavación, estaba completamente cubierto de productos de corrosión. El análisis químico mostró que estos contienen CuCl , Cu_2O y $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Los experimentos de simulación mostraron que primero se formaba CuCl por la acción conjunta del aire y de una disolución acuosa que contenía Cl^- , y que después se producía $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ por las dos vías diferentes siguientes:



Utilizando las energías libres de Gibbs molares estándar de formación de las especies implicadas, responda a las siguientes preguntas:

Especie	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{CuCl}(\text{s})$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	$\text{Cl}(\text{aq})$	$\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G^0(298\text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237

- Escriba las ecuaciones ajustadas de las reacciones (a), (b) y (c).
- Calcule la energía libre de Gibbs molar estándar $\Delta_f G^0(298\text{ K})$ de las reacciones (a), (b) y (c).
- Determine mediante cálculos el sentido espontáneo de la reacción (a) en el aire cuando $T = 298\text{ K}$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

1.2 Se midieron las constantes de velocidad k_c de la reacción (c) a diversas temperaturas en un experimento de simulación para obtener sus parámetros cinéticos. A partir de los datos que se presentan a continuación, responda a las siguientes preguntas:

$t\text{ }^\circ\text{C}$	25	40
$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

- Escriba la ecuación para calcular la energía de activación de la reacción (c) y determine su valor.
- Determine el orden global de la reacción (c).
- Sabiendo que la etapa determinante de la velocidad de la reacción (c) es la adsorción en monocapa de $\text{O}_2(\text{g})$ sobre CuCl sólido, escriba la ecuación global de velocidad de esta reacción heterogénea (c). ¿En qué condición podría el orden de reacción ser el mismo que ha indicado en ii)? Suponga que solo puede adsorberse O_2 .

1.3 Una placa de cobre se dividió en dos partes, Cu(1) y Cu(2). A continuación, se martilló Cu(1), de modo que Cu(1) y Cu(2) difieren en ciertas propiedades termodinámicas.

i) Se diseñó una pila galvánica con Cu(1) y Cu(2) según el esquema $\text{Cu(1)}|\text{CuSO}_4(\text{aq})|\text{Cu(2)}$, y la fuerza electromotriz E de dicha pila se expresó como $E = \Phi_R - \Phi_L$, donde Φ_R y Φ_L son los potenciales de los electrodos derecho e izquierdo (es decir, los potenciales de las semiceldas), respectivamente. Elija el valor correcto de E entre las siguientes opciones y dé la razón termodinámica de su elección.

(A) $E < 0$ (B) $E = 0$ (C) $E > 0$ (D) No se puede determinar

ii) Escriba la reacción neta de la pila.

1.4 En una aleación de Cu–Zn, las fracciones molares de Cu y Zn son 0.750 y 0.250, respectivamente. El tipo de estructura de la aleación es el mismo que el del cobre puro, salvo que los átomos de Zn sustituyen a algunos átomos de Cu de forma aleatoria y estadística; es decir, en cada posición atómica, la probabilidad de ocupación por Cu y Zn es proporcional a la composición de la aleación. En este sentido, puede considerarse que la aleación está compuesta por átomos estadísticos $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}$. El análisis por rayos X muestra que la disposición de los átomos en la aleación es de tipo cúbico compacto centrado en las caras. La densidad de la aleación es $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$. Calcule el radio de los átomos estadísticos de la aleación.

Datos: $A_r(\text{Cu}) = 63.5$, $A_r(\text{Zn}) = 65.4$.

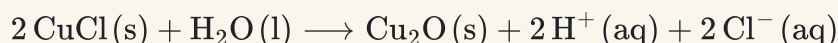
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

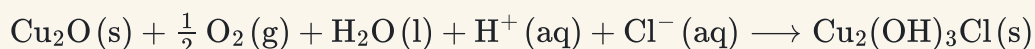
Las energías de Gibbs de reacción que figuran a continuación corresponden a las ecuaciones **tal como están escritas**, cada una de las cuales implica dos átomos de cobre.

- **1.1(i)**

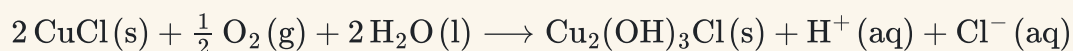
(a)



(b)



(c)



- **1.1(ii)**

$$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **1.1(iii)** $\Delta_r G_a^\circ = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. La reacción (a) transcurre espontáneamente **hacia la formación de Cu₂O**.

- **1.2(i)**

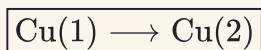
$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

- **1.2(ii)** El orden global de reacción medido es 0 .
- **1.2(iii)** La ley de velocidad de saturación de Langmuir que se pretende obtener es

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}$$

Se convierte en una ley de orden cero cuando $K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1$, con $k_c = k_{\text{sat}}$.

- **1.3(i)** $(C) E > 0$, porque el cobre martillado tiene un potencial químico mayor.
- **1.3(ii)**



El cobre se disuelve en el electrodo martillado y se deposita en el electrodo sin martillar.

- **1.4**

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

Solución

Nombres químicos y SMILES

Estos nombres y representaciones se utilizan en toda la solución.

Especie	Nombre	SMILES
H ₂ O	Agua	O
O ₂	Dioxígeno	O=O
H ⁺	Ion hidrógeno, utilizando la convención termodinámica del protón	[H+]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
OH ⁻	Ion hidróxido	[OH-]
Cu ²⁺	Ion cobre(II)	[Cu+2]
SO ₄ ²⁻	Ion sulfato	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HCl(aq)	Ácido clorhídrico, representado como iones disociados	[H+] . [Cl-]
CuCl	Cloruro de cobre(I)	[Cu+] . [Cl-]
Cu ₂ O	Óxido de cobre(I)	[Cu+] . [Cu+] . [O-2]
CuO	Óxido de cobre(II)	[Cu+2] . [O-2]
Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Hidroxiclорuro de cobre(II), o cloruro básico de cobre(II)	[Cu+2] . [Cu+2] . [OH-] . [OH-] . [OH-] . [Cl-]
CuSO ₄	Sulfato de cobre(II)	[Cu+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

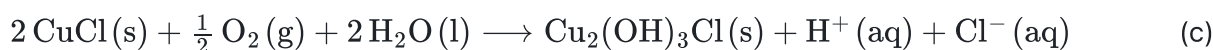
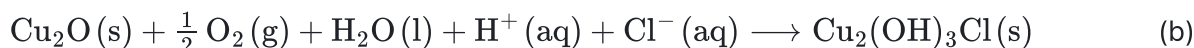
Los SMILES con componentes desconectados de los sólidos iónicos especifican la composición y las cargas formales; no describen la conectividad cristalina ni la geometría de coordinación. El cobre y el zinc tienen las representaciones atómicas [Cu] y [Zn], pero estas no codifican las redes metálicas ni la deformación. Un átomo estadístico de una aleación es una descripción promedio de un sitio de la red y no tiene un SMILES molecular.

1.1(i) Reacciones ajustadas

En la reacción (a), el cobre permanece en el estado de oxidación +1: el cloruro de cobre(I) se hidroliza para formar óxido de cobre(I).



En $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, tres iones hidróxido y un ion cloruro tienen una carga total de -4 , por lo que ambos átomos de cobre están en el estado de oxidación $+2$. Por tanto, las reacciones (b) y (c) requieren la oxidación del cobre(I). El dióxígeno actúa como agente oxidante.



Cada ecuación conserva tanto los átomos como la carga. Al sumar (a) y (b) y cancelar después las especies comunes, se obtiene (c).

1.1(ii) Energías de Gibbs estándar de reacción

Para una reacción ajustada,

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{productos}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ - \sum_{\text{reactivos}} \nu_i \Delta_f G_i^\circ.$$

Utilizamos los valores convencionales

$$\Delta_f G^\circ[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_f G^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

y el valor proporcionado de $-1338 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$.

Para (a),

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a^\circ &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Para (b),

$$\begin{aligned} \Delta_r G_b^\circ &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Para (c),

$$\begin{aligned} \Delta_r G_c^\circ &= [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)] \\ &= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Los cálculos independientes satisfacen la ley de Hess:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Si las ecuaciones (b) y (c) se multiplican por dos para obtener coeficientes enteros, sus energías de Gibbs de reacción también se duplican, hasta -1648 y $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

1.1(iii) Sentido espontáneo a la concentración de ácido especificada

Para la reacción (a), se considera que las actividades de los sólidos puros y del agua líquida son iguales a la unidad. Por tanto,

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Considerando que el ácido clorhídrico diluido está completamente disociado y aproximando las actividades mediante las concentraciones divididas por $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

se obtiene

$$Q_a = (10^{-4})^2 (10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Así, en las condiciones especificadas, la reacción (a) transcurre espontáneamente hacia la derecha, produciendo óxido de cobre(II). La presión de oxígeno no interviene en este cálculo porque la propia reacción (a) no consume oxígeno.

1.2(i) Energía de activación

La ecuación de Arrhenius es

$$k_c = A e^{-E_a/(RT)}.$$

Al tomar el cociente a dos temperaturas se elimina A :

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Con $T_1 = 298.15 \text{ K}$ y $T_2 = 313.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4}) / (1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\ &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Esta es la energía de activación aparente asociada a la constante de velocidad medida.

1.2(ii) Orden global de reacción

Para un orden global n , una constante de velocidad expresada en función de las concentraciones tiene las dimensiones

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}.$$

Las unidades proporcionadas son

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}.$$

Por tanto, $1 - n = 1$, de donde se obtiene

$$\boxed{n = 0}.$$

Así, en las condiciones de medida, $v = k_c$.

1.2(iii) Ecuación de velocidad superficial y límite de orden cero

El modelo que se pretende utilizar es la adsorción de Langmuir de un solo componente sobre una población fija de sitios superficiales. Sea $p = p_{\text{O}_2}$, y sea K_{ads} un parámetro de adsorción con unidades de inversa de presión.

Para la adsorción molecular, la fracción ocupada de la superficie es

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}}p}{1 + K_{\text{ads}}p}.$$

La ecuación fenomenológica de velocidad de saturación correspondiente es

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}}p}{1 + K_{\text{ads}}p}.$$

De forma equivalente, puede escribirse como $v = k'p/(1 + K_{\text{ads}}p)$, donde $k' = k_{\text{sat}}K_{\text{ads}}$. El coeficiente k_{sat} incluye la superficie reactiva disponible por unidad de volumen de reacción.

A una presión de oxígeno suficientemente alta o con una adsorción suficientemente fuerte,

$$K_{\text{ads}}p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

y, por tanto,

$$v \simeq k_{\text{sat}} = k_c.$$

La superficie está prácticamente saturada y la reacción es de orden cero respecto al oxígeno, en concordancia con la parte (ii). Esta conclusión supone que el área superficial expuesta permanece prácticamente constante.

A bajo grado de recubrimiento,

$$K_{\text{ads}}p \ll 1, \quad v \simeq k_{\text{sat}}K_{\text{ads}}p,$$

por lo que el mismo modelo predice una dependencia de primer orden respecto a la presión de oxígeno.

1.3(i) Signo de la fuerza electromotriz de la pila

El martillado almacena energía de deformación en el cobre mediante deformaciones de la red y defectos. En consecuencia, el cobre martillado tiene un potencial químico mayor:

$$\mu_1 > \mu_2.$$

La transferencia de cobre del estado martillado al estado sin martillar tiene

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

El proceso electródico transfiere dos electrones por átomo de cobre, por lo que

$$\Delta_r G = -2FE.$$

Así,

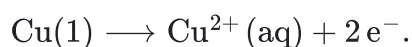
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

El electrodo derecho, de cobre sin martillar, tiene el potencial de reducción mayor:

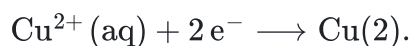
$$\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{opción (C)}.$$

1.3(ii) Reacción neta de la pila

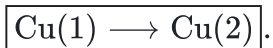
En el electrodo izquierdo, el cobre martillado se disuelve:



En el electrodo derecho, el cobre se deposita:



Al sumar estas semirreacciones se obtiene



El ion sulfato es un ion espectador.

1.4 Radio de los átomos estadísticos

La masa molar promedio por mol de sitios atómicos ocupados es

$$\begin{aligned}\overline{M} &= x_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}}M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Una celda unidad cúbica centrada en las caras contiene

$$8\left(\frac{1}{8}\right) + 6\left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

átomos estadísticos. Por tanto, su masa promedio es

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}}.$$

Denotando la longitud de su arista por a ,

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}a^3}.$$

Utilizando $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned}a &= \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm} \\ &= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}.\end{aligned}$$

En el modelo de empaquetamiento compacto cúbico centrado en las caras, los átomos se tocan a lo largo de la diagonal de una cara. Esa diagonal abarca cuatro radios:

$$\sqrt{2}a = 4r.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}r &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \\ &= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= \boxed{130 \text{ pm}}.\end{aligned}$$

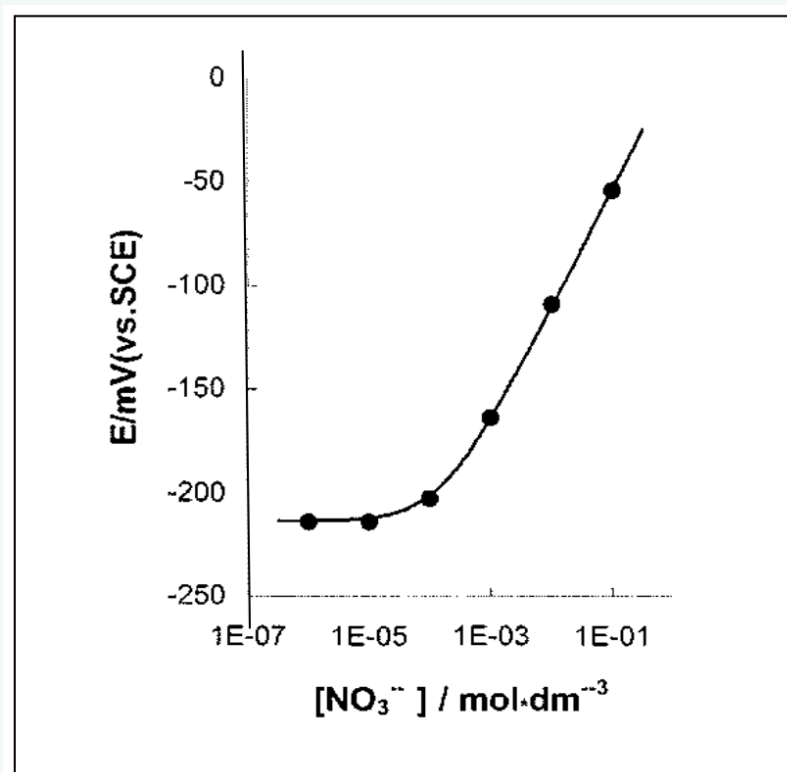
Este es el radio efectivo del átomo estadístico promedio, y no un radio determinado por separado para cada elemento.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Nitrato en el suero lácteo: electrodo selectivo de iones

Para controlar la calidad del suero lácteo, un subproducto de la industria láctea, se determina la concentración del ion NO_3^- en el suero mediante un electrodo selectivo de iones. Generalmente, el suero contiene unos 15 mg de ion NO_3^- por litro, expresados en masa de nitrógeno.

2.1 Para un electrodo selectivo de iones nitrato se obtuvo la curva de calibración que se muestra a continuación utilizando una serie de disoluciones patrón de nitrato que contenían 0.5 mol dm^{-3} de K_2SO_4 , $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 y $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de ion Cl^- como medio de fondo. Determine si es factible medir la concentración de NO_3^- en el suero en las condiciones anteriores.



2.2 Se dan los siguientes coeficientes de selectividad de Cl^- , SO_4^{2-} y ClO_4^- respecto de NO_3^- :

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} \quad K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

donde las concentraciones se expresan en mol dm^{-3} . ¿Cuál de las siguientes sales es la más adecuada para reducir la interferencia de Cl^- en la determinación de NO_3^- , de modo que el error en la concentración de NO_3^- no supere el 1 %, cuando el suero contiene $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de NO_3^- y $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ de Cl^- ?

- (a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

Calcule la cantidad de sal que debe añadirse a 1 dm^3 de la disolución de muestra que se va a medir.

2.3 La concentración del ion NO_3^- se determinó mediante este método a 298 K. Para 25.00 cm^3 de disolución de muestra, el potencial eléctrico, E , medido es de -160 mV . Tras añadir 1.00 cm^3 de una disolución patrón de NO_3^- de $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ a la disolución anterior, E pasa a ser -130 mV . Halle el pNO_3 del suero.

2.4 El coeficiente de selectividad de CH_3COO^- respecto de NO_3^- es $K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$. Si se añade AgCH_3COO en lugar de Ag_2SO_4 a la disolución de muestra del apartado 2.2, halle el límite superior del pH por debajo del cual puede cumplirse el mismo requisito del apartado 2.2.

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 3.2 \times 10^{-10} \quad K_{sp}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 8.0 \times 10^{-5}$$

$$K_{sp}(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 8.0 \times 10^{-3} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$A_r(\text{N}) = 14.00$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1: Sí.** La concentración de nitrato esperada es $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, próxima al inicio de la parte aproximadamente lineal de la curva de calibración.
- **2.2:** Se elige **sulfato de plata**, Ag_2SO_4 , SMILES $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$. La cantidad mínima que debe añadirse a 1 dm^3 es $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$, aproximadamente 2.45 g.
- **2.3:** $\text{pNO}_3 = 4.77$, que corresponde a $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **2.4:** La aproximación habitual de precipitación cuantitativa da $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$. Si se tienen en cuenta tanto la interferencia del cloruro residual como la del acetato, se obtiene el límite ligeramente más estricto $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$.

Solución

2.1 — Viabilidad de la medición

El nitrato, NO_3^- , tiene el SMILES $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Cada ion nitrato contiene un átomo de nitrógeno. Como la concentración indicada se expresa **en masa de nitrógeno**,

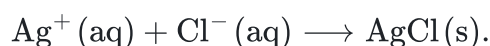
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La gráfica de E frente a $\log c_{\text{NO}_3^-}$ se vuelve aproximadamente lineal en torno a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, y sigue siéndolo a concentraciones mayores. Por tanto, la concentración esperada en el suero se encuentra en la región útil, sensible a la concentración.

Así pues, **la medición es factible utilizando la calibración proporcionada.**

2.2 — Elección y cantidad mínima de sal de plata

El ion plata(I), $[\text{Ag}+]$, precipita el cloruro, $[\text{Cl}-]$, como cloruro de plata, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Cl}-]$:



Las sales candidatas son:

Sal	Nombre y SMILES	Evaluación
AgNO_3	Nitrato de plata, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$	Añade una gran cantidad del propio analito.
Ag_2SO_4	Sulfato de plata, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$	Adecuado porque el sulfato ya constituye el medio de fondo de alta concentración utilizado en la calibración.
AgClO_4	Perclorato de plata, $[\text{Ag}+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$	Introduce una interferencia adicional excesiva de perclorato.

Aquí el sulfato es $[O-]S(=O)(=O)[O-]$, y el perclorato es $[O-]Cl(=O)(=O)=O$. Estos SMILES de oxoaniones representan formas de resonancia individuales. Los SMILES de las sales con componentes desconectados especifican la composición iónica; no describen las redes cristalinas.

En el caso del perclorato de plata, la eliminación casi completa del cloruro inicial introduciría aproximadamente $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ de perclorato. Su contribución equivalente en nitrato por sí sola sería

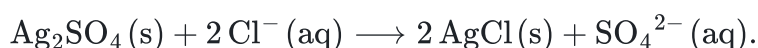
$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

lo que supera el error permitido,

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Dejar más cloruro no resuelve este problema, porque el cloruro tiene el coeficiente de selectividad mayor.

Para el **sulfato de plata**, la respuesta del sulfato se considera parte del medio de fondo existente de 0.5 mol dm^{-3} , puesto que la disolución ya contiene sulfato de potasio 0.5 M. La reacción de precipitación es



La concentración máxima admisible de cloruro residual satisface

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} \leq B.$$

Por consiguiente,

$$c_{\text{Cl}^-, \text{max}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

En este límite, la concentración de plata disuelta es

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

La plata añadida debe aportar tanto la plata del cloruro de plata precipitado como esta pequeña cantidad que permanece disuelta. Despreciando el cambio de volumen al añadir la sal sólida,

$$2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = V(c_{\text{Cl}^-,0} - c_{\text{Cl}^-, \text{max}} + c_{\text{Ag}^+}).$$

Para $V = 1 \text{ dm}^3$,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = \frac{1}{2} (1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto,

$$\boxed{n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}}.$$

Utilizando $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$, esto equivale aproximadamente a 2.45 g.

La dosis es compatible con la disolución completa del sulfato de plata añadido: en el punto final calculado,

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

Por tanto, la saturación respecto al sulfato de plata sólido no determina la dosis mínima.

2.3 — Adición estándar

Para un ion monovalente a 298 K, el valor absoluto de la pendiente de Nernst es

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

Con la polaridad del potencial medido que se indica en el enunciado, un aumento de la concentración de nitrato aumenta E . Por ello,

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

Como $\Delta E = 30 \text{ mV}$,

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

Sea c la concentración original de nitrato. Teniendo en cuenta la dilución debida al patrón añadido,

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

Por tanto,

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

Al sustituir se obtiene

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Así pues,

$$\boxed{\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77}.$$

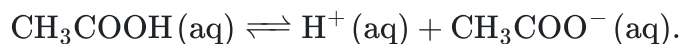
2.4 — Supresión de la interferencia del acetato mediante protonación

Las especies relevantes son el acetato de plata, AgCH_3COO , $[\text{Ag}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; el acetato, CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; el ácido acético, CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; y el ion hidrógeno, H^+ , $[\text{H}^+]$.

El acetato de plata elimina el cloruro mediante



La acidificación reduce la concentración del acetato que causa la interferencia:



La reacción global puede escribirse como



Aproximación habitual de precipitación cuantitativa. La eliminación de aproximadamente $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ de cloruro introduce la misma concentración total de especies de acetato:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Si se desprecia la interferencia del cloruro residual, la concentración máxima de acetato libre es

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Utilizando

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

la concentración mínima de iones hidrógeno es

$$c_{\text{H}^+, \text{min}} = K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}} \\ = (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34}.$$

Un pH menor aumenta la protonación y reduce la interferencia del acetato.

Consideración de ambas interferencias. La concentración de cloruro permitida con la dosis mínima de sulfato del apartado 2.2 ya consume todo el margen de error del 1%. En presencia de acetato, el cloruro debe precipitarse de forma más completa.

Para hallar el pH máximo estricto, sea $x = c_{\text{Cl}^-}$, y sea

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{\text{H}^+}}$$

la fracción del acetato total presente como ion acetato. El equilibrio del cloruro de plata y el balance de plata dan

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}, \\ C_{\text{Ac}} = 0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{x}.$$

Por consiguiente, la interferencia combinada equivalente en nitrato es

$$\Delta c = k_{\text{Cl}}x + k_{\text{Ac}}\alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{\text{sp}}}{x} \right),$$

donde $k_{\text{Cl}} = 0.049$ y $k_{\text{Ac}} = 0.0027$.

Escribiendo $b = k_{\text{Ac}}\alpha$,

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{\text{Cl}} - b)x + \frac{bK_{\text{sp}}}{x}.$$

Para un pH fijo, su valor mínimo al variar la dosis de acetato de plata es

$$\Delta c_{\text{min}} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{\text{Cl}} - b)bK_{\text{sp}}}.$$

Al igualar esta expresión a $B = 1.40 \times 10^{-5}$ se obtiene

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{\text{H}^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

y, por tanto,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} = 4.3277 \approx 4.33}.$$

Este límite es alcanzable con aproximadamente

$$c_{\text{Cl}^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{Ac}} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

lo que corresponde a 0.01613 mol de acetato de plata por litro. Su producto de concentraciones de iones disueltos es de solo

$$c_{\text{Ag}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}),$$

por lo que la solubilidad del acetato de plata no impide obtener este resultado.

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 3: El gliceraldehído y su dímero cíclico

La 1,3-dihidroxiacetona puede convertirse en gliceraldehído. Al dejarlo reposar, este gliceraldehído se transforma espontáneamente en un dímero cíclico de seis miembros $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. El espectro infrarrojo del dímero no muestra ningún pico de absorción entre $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ y se determina que el momento dipolar del dímero es cero.

3.1 Escriba la fórmula o las fórmulas estructurales en proyección de Fischer del gliceraldehído resultante e indique la configuración utilizando D(+) y/o L(-).

3.2 Escriba la fórmula estructural del intermedio de reacción de la conversión de la 1,3-dihidroxiacetona en gliceraldehído.

3.3 Escriba la fórmula estructural del dímero.

3.4 Mediante fórmulas de proyección de Haworth, represente los posibles estereoisómeros compatibles con los datos del momento dipolar.

3.5 Designe cada átomo de carbono quiral de las fórmulas anteriores con *R* o *S*.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** Una mezcla racémica de **D(+)-gliceraldehído**, (2R)-2,3-dihidroxiopropanal, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$, y **L(-)-gliceraldehído**, (2S)-2,3-dihidroxiopropanal, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$. En sus proyecciones de Fischer, sitúe CHO arriba y CH_2OH abajo; OH queda a la derecha para D(+) y a la izquierda para L(-).
- **3.2:** El **1,2-enediol**, prop-1-eno-1,2,3-triol, $\text{HO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{OC}=\text{C}(\text{O})\text{CO}$.
- **3.3:** El bis-hemiacetal cíclico **3,6-bis(hidroximetil)-1,4-dioxano-2,5-diol**, $\text{O1C}(\text{O})\text{C}(\text{CO})\text{OC}(\text{O})\text{C1CO}$. La secuencia de su anillo es O1-C2-C3-O4-C5-C6; C2 y C5 llevan OH, mientras que C3 y C6 llevan CH_2OH .
- **3.4:** Dos estereoisómeros meso centrosimétricos satisfacen la condición del momento dipolar:

I: (2R,3R,5S,6S)-3,6-bis(hidroximetil)-1,4-dioxano-2,5-diol, $\text{O1}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CO}$. Cada par adyacente de hidroxilo/hidroximetilo es **cis**.

II: (2S,3R,5R,6S)-3,6-bis(hidroximetil)-1,4-dioxano-2,5-diol, $\text{O1}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CO}$. Cada par adyacente de hidroxilo/hidroximetilo es **trans**.

- **3.5:** El D(+)-gliceraldehído es *R*; el L(-)-gliceraldehído es *S*. Para las posiciones del anillo **C2**, **C3**, **C5**, **C6**, respectivamente, el dímero **I** es *R, R, S, S*, y el dímero **II** es *S, R, R, S*. El enediol no tiene átomos de carbono quirales.

Solución

3.1 — Formación del gliceraldehído y proyecciones de Fischer

El compuesto de partida, la **1,3-dihidroxiacetona** (1,3-dihidroxipropan-2-ona), $\text{OCC}(=\text{O})\text{CO}$, es aquiral. La conversión de su grupo cetona en un aldehído terminal crea un centro estereogénico en C2. Al no especificarse ningún reactivo ni catalizador quiral, los dos enantiómeros se forman en cantidades iguales.

Dibuje las proyecciones de Fischer con la cadena carbonada en vertical:

Posición	D(+)-gliceraldehído	L(-)-gliceraldehído
Arriba	CHO	CHO
A la izquierda del carbono central	H	OH
A la derecha del carbono central	OH	H
Abajo	CH ₂ OH	CH ₂ OH

Como es habitual en las proyecciones de Fischer, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los verticales se alejan de él. La mezcla es racémica y, por tanto, tiene una rotación óptica neta nula.

3.2 — El intermedio de reacción

La conversión cetosa–aldosa transcurre a través del enediol:



Cada especie tiene la fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, de modo que ambas etapas son tautomerizaciones ajustadas.

En la primera etapa, las transferencias de protones y la redistribución de los electrones π del carbonilo generan el doble enlace C1–C2 y el segundo grupo hidroxilo. En la segunda etapa, el oxígeno del hidroxilo terminal forma el carbonilo del aldehído mientras C2 recibe un protón.

C2 es plano en el enediol. La protonación por sus dos caras produce las dos configuraciones del gliceraldehído en igual proporción. No es necesario especificar la geometría E/Z del intermedio para llegar a esta conclusión.

3.3 — Conectividad del dímero cíclico

La ausencia de absorción del carbonilo indica que los grupos aldehído se han consumido. Cada molécula de gliceraldehído aporta:

- Su carbono aldehídico como carbono hemiacetalico.
- El oxígeno de su hidroxilo en C2 como oxígeno de éter en el anillo.

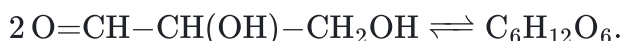
El oxígeno del hidroxilo en C2 de una molécula ataca al carbono aldehídico de la otra; los electrones π del carbonilo se desplazan hacia el oxígeno y la transferencia de un protón da lugar a un hemiacetal. La reacción correspondiente entre los grupos hidroxilo y aldehído restantes cierra el anillo.

Cada molécula aporta dos carbonos y un oxígeno al anillo, lo que da lugar a seis átomos en el anillo. La conectividad, con el último carbono enlazado de nuevo al oxígeno inicial, es

cíclico $[\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})]$.

Por tanto, el producto es el **bis-hemiacetal cíclico** identificado en la Respuesta 3.3. Sus dos antiguos oxígenos carbonílicos son ahora oxígenos de hidroxilo.

La dimerización ajustada es



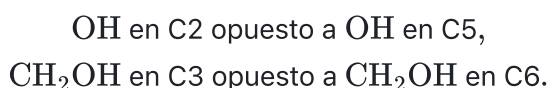
No se elimina agua. La formación de los dos enlaces hemiacetálicos conserva todos los átomos de los dos monómeros.

3.4 — Proyecciones de Haworth y momento dipolar nulo

Utilice la siguiente convención precisa de Haworth:

- Vistos desde encima del anillo, los átomos se suceden **en sentido horario** como O1–C2–C3–O4–C5–C6.
- Dibuje O1 en la parte superior derecha, C2 a la derecha, C3 en la parte inferior derecha, O4 en la parte inferior izquierda, C5 a la izquierda y C6 en la parte superior izquierda.
- «Arriba» y «abajo» significan por encima y por debajo del plano del anillo. En cada carbono sustituido, su hidrógeno apunta hacia la cara opuesta.

Un centro de inversión en el centro del anillo intercambia **O1 con O4, C2 con C5 y C3 con C6**. Por tanto, los sustituyentes correspondientes deben ocupar caras opuestas:



Las dos proyecciones de Haworth distintas son:

Dímero	C2–OH	C3–CH ₂ OH	C5–OH	C6–CH ₂ OH
I	Arriba	Arriba	Abajo	Abajo
II	Abajo	Arriba	Arriba	Abajo

En **I**, cada par adyacente de hidroxilo/hidroximetilo se encuentra en la misma cara; en **II**, cada par se encuentra en caras opuestas. Invertir las cuatro indicaciones de arriba/abajo no da lugar a estereoisómeros adicionales: las configuraciones resultantes son equivalentes tras intercambiar las dos mitades idénticas.

Estas configuraciones permiten conformaciones de silla centrosimétricas, en las que las cadenas laterales correspondientes también están relacionadas por inversión. Puesto que la inversión invierte un vector dipolar y deja inalterada una molécula de este tipo,

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

Ambas estructuras son meso y contienen un residuo de D-gliceraldehído y uno de L-gliceraldehído. Las proyecciones de Haworth y los SMILES estereoquímicos especifican sus configuraciones; no implican que el anillo real sea plano.

3.5 — Configuraciones absolutas

Para el gliceraldehído, las prioridades en C2 son



El carbono aldehídico tiene mayor prioridad que el carbono del hidroximetilo porque el doble enlace del carbonilo se trata como una unión a dos oxígenos en la comparación CIP. Al aplicar estas prioridades a las proyecciones de Fischer se obtiene **D(+): *R*** y **L(-): *S***.

Para el dímero:

- **En C2 y C5:** oxígeno del anillo > oxígeno del hidroxilo > carbono vecino del anillo > hidrógeno. El oxígeno del anillo tiene mayor prioridad que el oxígeno del hidroxilo porque está unido a un carbono en lugar de a un hidrógeno.
- **En C3 y C6:** oxígeno del anillo > carbono hemiacetalico vecino > carbono del hidroximetilo > hidrógeno. El carbono hemiacetalico tiene dos oxígenos vecinos, mientras que el carbono del hidroximetilo solo tiene uno.

Con la convención de Haworth en sentido horario definida anteriormente, un hidroxilo hacia arriba en C2/C5 da *R*, y un grupo hidroximetilo hacia arriba en C3/C6 también da *R*. Hacia abajo da *S*.

Estructura	C2	C3	C5	C6
Dímero I	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Dímero II	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

Los centros estereogénicos originales del gliceraldehído pasan a ser C3 y C6 sin cambiar de configuración. Los dos centros estereogénicos adicionales, C2 y C5, se originan durante la formación del hemiacetal.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Poli(ácidos 3-hidroxialcanoicos) bacterianos

Los poli(ácidos (R)-3-hidroxialcanoicos), PHA, son sintetizados por diversas bacterias y actúan como materiales de reserva intracelular de carbono y energía. Estos polímeros también son biodegradables en entornos como el suelo, las aguas residuales anaerobias y el agua de mar. Su capacidad inherente de degradarse en el medio ambiente por acción biológica, sus propiedades físicas útiles, su lenta degradación hidrolítica y otras propiedades favorables hacen que los poliésteres bacterianos sean materiales prometedores tanto para plásticos biodegradables desechables (beneficiosos para mantener limpio el medio ambiente) como para productos médicos especiales.

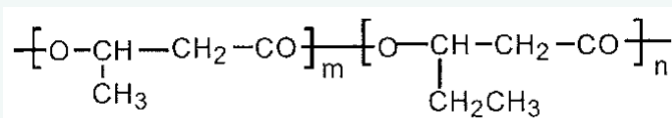
4.1 El PHB, poli(ácido 3-hidroxibutanoico), producido por bacterias contiene únicamente unidades repetitivas (R)-HB, mientras que el sintetizado por químicos de polímeros puede contener únicamente (R)-HB o únicamente (S)-HB, o tanto (R)-HB como (S)-HB de forma alternada, o ambos con una distribución aleatoria. Dibuje las estructuras de las cadenas del PHB atáctico, del PHB sindiotáctico y de los PHB isotácticos e indique cada carbono quiral con (R) o (S). Bastan cinco unidades monoméricas para cada cadena.

{Nota: En «PHB», P significa «poli» o «polímero de», y HB representa las unidades monoméricas contenidas en las moléculas de poli(ácido 3-hidroxibutanoico).}

4.2 Proponga dos tipos de monómeros que los químicos de polímeros podrían utilizar para sintetizar un PHB, independientemente de la estereoquímica de los productos.

4.3 El poli(ácido (R)-3-hidroxibutanoico) puede sintetizarse alimentando las bacterias (como *Alcaligenes Eutrophus*) con acetato de sodio en un medio sin nitrógeno. Se considera que las etapas clave de la conversión de acetato en PHB son la activación de las moléculas de acetato por la coenzima A y la posterior formación de acetoacetato activado por la coenzima A, que después es reducido por una reductasa para formar el monómero 3-hidroxibutirato activado por la coenzima A. La polimerización del monómero se lleva a cabo mediante una polimerasa que forma las moléculas del polímero con una estereoespecificidad única. Represente estas etapas mediante fórmulas estructurales. Para la coenzima A, debe utilizarse en el esquema la abreviatura convencional -S-CoA (también sirve -CoA).

4.4 Si en el medio de alimentación se utiliza propanoato de sodio (como única fuente de carbono) en lugar de acetato de sodio, el producto principal será un copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 3-hidroxipentanoico con la siguiente estructura generalizada:



Justifique el resultado.

(Nota: Para la formación del copolímero se necesitan dos monómeros distintos. Las letras m y n de la fórmula estructural son los números de unidades y no tienen relación con la respuesta; en otras palabras, puede omitirlas en su respuesta.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En los SMILES abreviados de CoA que aparecen a continuación, * representa el resto de CoA que permanece inalterado más allá del azufre, de acuerdo con la abreviatura solicitada en el problema.

- **4.1:** A lo largo de la cadena principal del PHB, las configuraciones representativas de cinco unidades son:
- **Atáctico:** *R, R, S, S, R*, que ilustra una secuencia irregular.
- **Sindiotáctico:** *R, S, R, S, R*.
- **Isotáctico:** *R, R, R, R, R* o *S, S, S, S, S*.

A continuación se presentan las estructuras explícitas de cinco unidades.

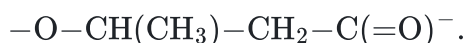
- **4.2: Ácido 3-hidroxibutanoico**, CC(O)CC(=O)O, mediante policondensación; y **β-butirolactona (4-metiloxetan-2-ona)**, CC1CC(=O)O1, mediante polimerización por apertura de anillo.
- **4.3:** La activación da **acetil-CoA**, CC(=O)S*. La condensación de dos moléculas da **acetoacetil-CoA**, CC(=O)CC(=O)S*; la reducción estereoselectiva da **(R)-3-hidroxibutanoil-CoA**, C[C@H](O)CC(=O)S*, que se polimeriza para dar PHB de configuración íntegramente (*R*).

- **4.4:** El propanoato aporta **propionil-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{S}^*$, y, a través del metabolismo, acetil-CoA. La combinación de dos unidades acetilo da el monómero de cuatro carbonos; la combinación de unidades acetilo y propionilo da **(R)-3-hidroxpentanoil-CoA**, $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$. La incorporación de ambos hidroxiácidos activados produce el copolímero.

Solución

4.1 — Tacticidad y estructuras de cinco unidades

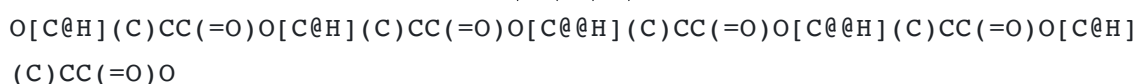
La cadena principal del PHB está formada por repeticiones de



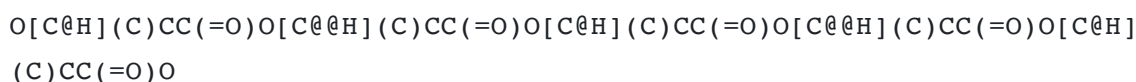
El carbono que lleva el grupo metilo es el carbono estereogénico. El orden de prioridad de sus sustituyentes es oxígeno > la cadena a través de $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})$ > metilo > hidrógeno.

Para realizar un esquema explícito, dibuje cinco copias consecutivas de esta cadena principal y marque sus carbonos estereogénicos, de izquierda a derecha, con las configuraciones que se indican a continuación. Los siguientes SMILES representan cadenas de cinco unidades con grupos terminales hidroxilo y ácido carboxílico; estos grupos terminales simplemente hacen que cada ejemplo sea una molécula completa.

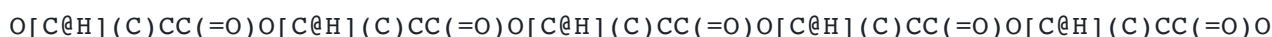
- **PHB atáctico, secuencia ilustrativa R, R, S, S, R :**



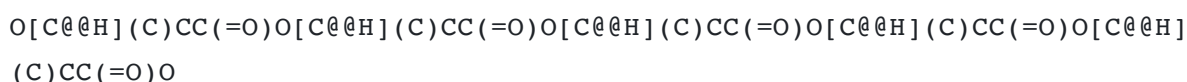
- **PHB sindiotáctico, secuencia R, S, R, S, R :**



- **Poli(ácido (R)-3-hidroxi-butanoico) isotáctico, secuencia R, R, R, R, R :**



- **Poli(ácido (S)-3-hidroxi-butanoico) isotáctico, secuencia S, S, S, S, S :**

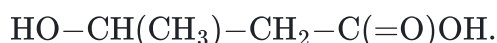


Atáctico significa que las configuraciones se distribuyen aleatoriamente a lo largo del polímero; la secuencia de cinco unidades mostrada es un ejemplo. Sindiotáctico significa que las configuraciones se alternan, mientras que isotáctico significa que las configuraciones son idénticas a lo largo de toda la cadena. Estas descripciones especifican la configuración independientemente de la conformación de la cadena.

4.2 — Dos tipos de monómeros adecuados

Vía del hidroxiácido.

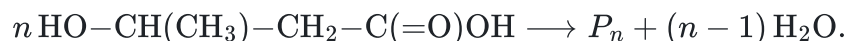
El ácido 3-hidroxi-butanoico, $\text{CC}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, contiene tanto el grupo alcohol como el grupo ácido carboxílico necesarios para la formación del poliéster:



Definamos una cadena de PHB con grupos terminales hidroxilo y carboxilo que contiene n unidades como

$$P_n = \text{H}[-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-]_n\text{OH}.$$

Su balance de policondensación es



Hay $n-1$ enlaces éster entre n monómeros, por lo que se eliminan $n-1$ moléculas de agua, o.

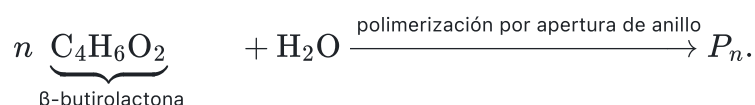
Vía de la lactona.

La β -butirolactona, o 4-metiloxetan-2-ona, CC1CC(=O)O1, es el éster cíclico correspondiente. Su anillo de cuatro miembros sigue el orden



con un enlace de cierre desde el último carbono hasta el oxígeno. La apertura de este anillo proporciona exactamente la conectividad de la cadena principal del PHB.

Para los mismos grupos terminales hidroxilo y carboxilo, el balance global, incluido el tratamiento final de los grupos terminales, es



El agua corresponde a los grupos terminales elegidos. En este apartado no hay restricciones sobre la estereoquímica de ninguno de los dos monómeros.

4.3 — Biosíntesis a partir de acetato

El acetato de sodio, CC(=O)[O-].[Na+], aporta el ion acetato, CC(=O)[O-]; el ion sodio, [Na+], es un ion espectador.

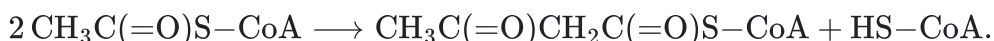
La coenzima A en su forma tiol se escribe HS-CoA, con el SMILES abreviado s*. A continuación, la activación se expresa mediante su componente de condensación ajustado, impulsado por el acoplamiento energético metabólico. La reducción se expresa como una semirreacción ajustada: los protones, [H+], y los electrones representan los equivalentes reductores aportados por los cofactores celulares.

Activación a acetil-CoA



El producto es **acetil-CoA**, CC(=O)s*, un tioéster que activa el grupo acilo derivado del acetato.

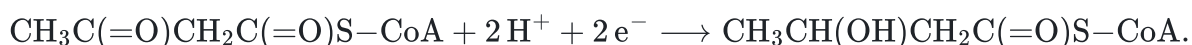
Condensación a acetoacetil-CoA



El producto es **acetoacetil-CoA (3-oxobutanoil-CoA)**, CC(=O)CC(=O)s*.

Se trata de una condensación de tipo Claisen. El nucleófilo de carbono formado en el grupo metilo de una molécula de acetil-CoA ataca al carbonilo del tioéster de otra. La sustitución acílica forma el enlace carbono-carbono y libera coenzima A. De este modo, dos precursores de dos carbonos producen el esqueleto de cuatro carbonos requerido.

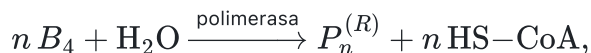
Reducción estereoselectiva



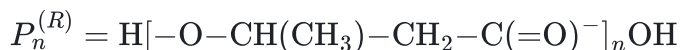
La reductasa produce específicamente **(R)-3-hidroxiбутаноил-CoA**, $C[C@H](O)CC(=O)S^*$, que se denota B_4 . La reducción de la cetona crea el carbono estereogénico; el tioéster permanece disponible para la polimerización.

Polimerización

El grupo hidroxilo y el grupo carboxilo activado de distintos monómeros forman enlaces éster, liberando coenzima A. Para la cadena con grupos terminales hidroxilo y carboxilo utilizada anteriormente, el balance global, incluida la terminación hidrolítica, es



donde



tiene configuración (R) en todos los carbonos estereogénicos.

El agua corresponde a la hidrólisis del último extremo activado de la cadena. La formación del éster se produce en el carbono acílico, por lo que se conservan las configuraciones (R) de los monómeros incorporados.

4.4 — Por qué el propanoato da unidades repetitivas tanto de cuatro como de cinco carbonos

El propanoato de sodio, $CCC(=O)[O^-] \cdot [Na^+]$, aporta el ion propanoato, $CCC(=O)[O^-]$. Su activación da **propionil-CoA**, $CCC(=O)S^*$:

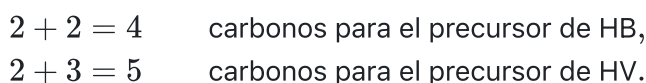


La fuente de carbono se metaboliza antes de incorporarse al polímero. Parte del material derivado del propanoato aporta acetil-CoA a través del metabolismo oxidativo. Una oxidación neta ajustada que expresa este acortamiento de la cadena carbonada es



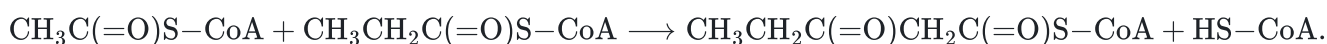
Aquí, el dióxido de carbono es $O=C=O$. Esta ecuación proporciona el balance global de carbono y de oxidación-reducción de una conversión de varias etapas.

Por consiguiente, las células disponen tanto de acetil-CoA de dos carbonos como de propionil-CoA de tres carbonos:

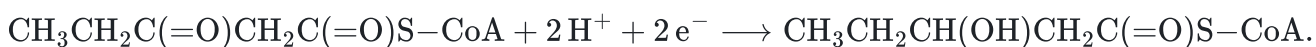


La vía de cuatro carbonos consiste en la autocondensación del acetil-CoA y la reducción ya mostradas en 4.3.

En la vía de cinco carbonos, el acetil-CoA aporta el nucleófilo de carbono y el propionil-CoA aporta el grupo acilo:



El producto es **3-oxopentanoil-CoA**, $CCC(=O)CC(=O)S^*$. La reducción estereoselectiva da entonces



El producto es **(R)-3-hidroxi-pentanoil-CoA**, $CC[C@H](O)CC(=O)S^*$, que se denota B_5 .

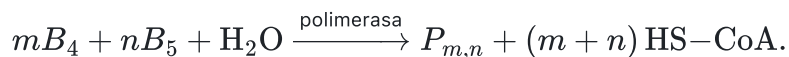
Los dos monómeros activados corresponden a:

Hidroxiácido	SMILES	Unidad repetitiva del poliéster resultante
Ácido (R)-3-hidroxibutanoico	<chem>C[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$
Ácido (R)-3-hidroxipentanoico	<chem>CC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})^-$

Su incorporación produce **poli[(R)-3-hidroxibutirato-co-(R)-3-hidroxivalerato]**, denominado habitualmente PHBV. Un par HB–HV ilustrativo, representado como un dímero con grupos terminales hidroxilo y carboxilo, tiene el SMILES:

O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](CC)CC(=O)O

Para una cadena que contiene m unidades HB y n unidades HV, el balance global de polimerización correspondiente es



Así, una única fuente de carbono suministrada puede generar dos monómeros activados distintos a través del metabolismo. La fórmula generalizada identifica los dos tipos de unidades repetitivas; no determina su secuencia ni sus cantidades relativas.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: El óxido nítrico en biología y los complejos nitrosilo de hierro-azufre

La acción del óxido nítrico sobre el cuerpo humano es doble. El óxido nítrico generado en las células nerviosas daña las células, mientras que el óxido nítrico generado en las células endoteliales de los vasos sanguíneos puede relajar los vasos y regular la presión arterial.

5.1 Indique el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) de la molécula de NO utilizando uno de los símbolos π , σ , π^* o σ^* , e indique el electrón o los electrones que se encuentran en el orbital correspondiente utilizando los símbolos $\uparrow$ y/o $\downarrow$.

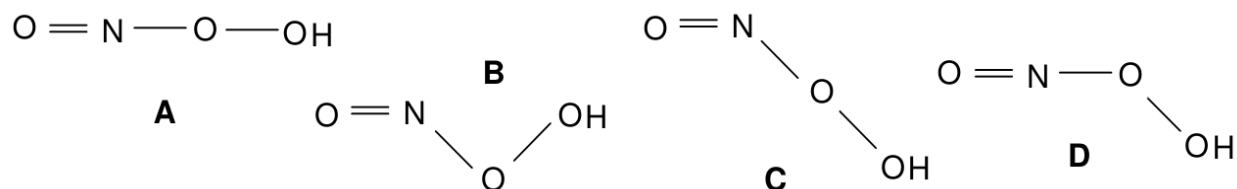
5.2 La relajación de los vasos sanguíneos se debe a una serie de cambios mediados por la coordinación de la molécula de NO al ion hierro, que es un componente de una enzima que contiene hemo. Se sabía que el NO coordinado se comporta como la molécula de CO (es isoelectrónico). ¿Cuál de las siguientes especies existe realmente en el complejo de hierro?

a) NO b) NO^+ c) NO^-

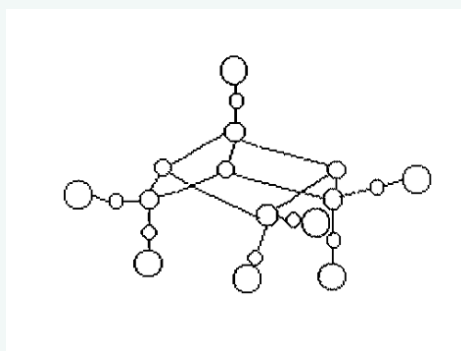
5.3 El daño celular se debe al radical libre OH, que es uno de los productos de la reacción entre O_2^- y NO:



en la que se forma un intermedio de composición HOONO. El HOONO es un ácido débil. Elija la fórmula estructural con los ángulos de enlace correctos para el intermedio.



5.4 Para conservar la carne, suele añadirse nitrito de sodio y, como resultado, se forma NO. A continuación, el NO reacciona con los átomos de azufre y hierro procedentes de la descomposición de las proteínas, formando $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$. El anión complejo es bacteriostático y antiséptico. La cristalografía de rayos X muestra que el anión complejo tiene la estructura que se indica a continuación:



- Rellene de negro todos los círculos correspondientes a átomos de hierro y añada los símbolos Fe(A), Fe(B), Fe(C) y Fe(D) junto a los círculos siguiendo la secuencia arriba → izquierda → derecha.
- La configuración de la capa electrónica $3d$ de los átomos de hierro se ha estudiado mediante técnicas modernas de análisis estructural. Sabiendo que el número de oxidación medio de los cuatro átomos de hierro es -0.5 , indique sus respectivas configuraciones de la capa $3d$. Suponga que cada átomo de hierro adopta una hibridación sp .

5.5 El anión $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$ puede reducirse y formar un nuevo complejo, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$, que contiene una unidad estructural cíclica de Fe_2S_2 .

- Escriba la fórmula estructural del anión $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$.
- Indique el estado de oxidación de cada átomo de hierro con números arábigos.
- El $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ puede convertirse en $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$, un carcinógeno. ¿Cuál de las tres especies siguientes se añade al $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: CH_3^+ , $\bullet\text{CH}_3$ o CH_3^- ? Determine el valor de n .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

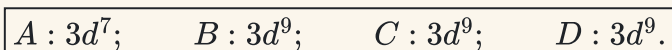
Las estructuras de los complejos que se muestran a continuación utilizan SMILES de coordinación extendidos: las flechas indican enlaces del donador al metal, y los enlaces sencillos Fe–Fe representan el modelo de enlace localizado que se explica en la solución. Estas cadenas no especifican la geometría de coordinación ni el acoplamiento de espines.

- **5.1:** Óxido nítrico, NO, $[N]=O$: **HOMO** = π^* , que contiene $\uparrow$; **LUMO** = π^* , vacío, es decir, el otro miembro del par degenerado.
- **5.2: b)** NO^+ , el ion nitrosonio, $N\#[O^+]$.
- **5.3: B**, ácido peroxinitroso, $HOONO$, $O=NOO$. Tanto el ángulo $O=N-O$ como el ángulo $N-O-O$ corresponden a disposiciones angulares.
- **5.4(i):** Rellene de negro los cuatro círculos que llevan ligandos NO: asigne la letra **A** al hierro superior y, después, las letras **B, C, D, de izquierda a derecha**, a los tres hierros basales. Se trata del **anión de la sal negra de Roussin**, $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$, con el siguiente SMILES de coordinación:

$[Fe+]12456(<-N\#[O^+])<-[S-2]3->[Fe-]-4(<-N\#[O^+])(<-N\#[O^+])<-[S-2]->1->$

$[Fe-]-5(<-N\#[O^+])(<-N\#[O^+])<-[S-2]->2->[Fe-]-6<-3(<-N\#[O^+])<-N\#[O^+]$

- **5.4(ii):** En el modelo convencional de enlace localizado,



Los estados de oxidación formales correspondientes son $+1, -1, -1, -1$.

- **5.5(i): Anión de la sal roja de Roussin**, $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$: un anillo de cuatro miembros con alternancia $Fe-S-Fe-S$, con dos ligandos NO terminales unidos por el N a cada hierro y un enlace $Fe-Fe$ que atraviesa el anillo. SMILES de coordinación:

$[S-2]1->[Fe-]2(<-N\#[O^+])(<-N\#[O^+])<-[S-2]->[Fe-]2<-1(<-N\#[O^+])<-N\#[O^+]$

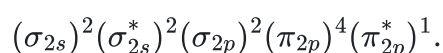
- **5.5(ii):** Cada hierro tiene un estado de oxidación de -1 .
- **5.5(iii):** Añadir **dos cationes metilo**, CH_3^+ , $[CH_3^+]$, formalmente uno a cada azufre. $n = 0$. El producto es el **éster metílico de la sal roja de Roussin**, $[Fe_2(SCH_3)_2(NO)_4]$, con el siguiente SMILES de coordinación:

$C[S-]1->[Fe-]2(<-N\#[O^+])(<-N\#[O^+])<-[S-](C)->[Fe-]2<-1(<-N\#[O^+])<-N\#[O^+]$

Solución

5.1

El óxido nítrico tiene $5 + 6 = 11$ electrones de valencia. La ocupación de sus orbitales moleculares de valencia es



El nivel ocupado de mayor energía es el nivel antienlazante π^* , doblemente degenerado, que contiene un solo electrón:



Por tanto, el HOMO está ocupado por un solo electrón, mientras que el otro orbital espacial del mismo par π^* está vacío. La elección de qué miembro contiene el electrón es arbitraria.

5.2

El monóxido de carbono, CO, [C-]#[O+], tiene

$$6 + 8 = 14 \text{ electrones en total.}$$

El óxido nítrico neutro tiene $7 + 8 = 15$. Por lo tanto, la eliminación de un electrón produce el ion nitrosonio isoelectrónico:



De manera equivalente, tanto el monóxido de carbono como el nitrosonio tienen diez electrones de valencia. En consecuencia, la **opción b**, NO^+ , es la descripción formal requerida del ligando coordinado.

5.3

El ácido peroxinitroso tiene la conectividad

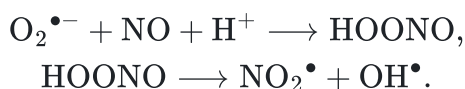


Los recuentos de dominios electrónicos pertinentes son:

- En el nitrógeno: un enlace doble, un enlace sencillo y un par solitario dan tres dominios electrónicos. La disposición de los dominios electrónicos es aproximadamente trigonal plana, y el ángulo de enlace $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ corresponde a una disposición angular.
- En el oxígeno situado entre el nitrógeno y el oxígeno del hidroxilo: dos enlaces sencillos y dos pares solitarios dan cuatro dominios electrónicos. La disposición de los dominios electrónicos es aproximadamente tetraédrica, y el ángulo $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ también corresponde a una disposición angular.

Los ángulos ideales de referencia para estas disposiciones de dominios electrónicos son 120° y 109.5° , respectivamente; el problema no proporciona los ángulos de enlace moleculares exactos. **Solo B muestra las dos disposiciones angulares requeridas.** Su SMILES indica la conectividad, sin seleccionar una conformación torsional concreta.

La secuencia de reacciones ajustadas es



Las especies adicionales son el **anión radical superóxido**, $[\text{O}^-][\text{O}]$; un **protón**, $[\text{H}^+]$; el **radical dióxido de nitrógeno**, $\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$; y el **radical hidroxilo**, $[\text{OH}^{\bullet}]$.

La ruptura homolítica del enlace peróxido $\text{O}-\text{O}$ aporta un electrón a cada fragmento, lo que produce los dos radicales.

5.4(i)

Identifique cada hierro por el ligando o los ligandos NO unidos directamente a él:

Etiqueta	Círculo que se debe rellenar de negro	Ligandos unidos a ese hierro
Fe(A)	Círculo central superior, inmediatamente debajo del grupo NO vertical	Un NO y tres azufres
Fe(B)	Círculo basal izquierdo, que lleva grupos NO dirigidos hacia la izquierda y hacia abajo	Dos NO y dos azufres
Fe(C)	Círculo central inferior/frontal, que lleva los grupos NO cortos dirigidos hacia la derecha y hacia abajo a la izquierda	Dos NO y dos azufres

Etiqueta	Círculo que se debe rellenar de negro	Ligandos unidos a ese hierro
Fe(D)	Círculo basal derecho, que lleva grupos NO dirigidos hacia la derecha y hacia abajo	Dos NO y dos azufres

Los otros tres átomos del núcleo son **iones sulfuro** puente, formalmente S^{2-} , $[s-2]$. Cada uno forma un puente entre tres hierros. Sus conexiones son:

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

Por tanto, A está unido a los tres azufres, mientras que cada hierro basal está unido a dos. Cada NO se une a través del nitrógeno, con una geometría Fe–N–O aproximadamente lineal. Las cuatro direcciones de los ligandos en cada hierro forman una disposición tetraédrica distorsionada.

5.4(ii)

La suposición de hibridación sp que aparece en el enunciado parece requerir una corrección a sp^3 para describir estas cuatro direcciones de los ligandos.

Utilizando las asignaciones formales de nitrosonio y sulfuro, el balance de cargas da

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

de modo que

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

El hierro es un elemento del grupo 8, por lo que un hierro con estado de oxidación formal x tiene el siguiente número de electrones d :

$$d^{8-x}.$$

La descripción convencional de enlace localizado presenta tres enlaces Fe–Fe: A–B, A–C y A–D. Cada hierro recibe ocho electrones de los cuatro pares donadores de sus ligandos; cada enlace Fe–Fe contribuye con un electrón al recuento en cada extremo.

La aplicación del recuento de 18 electrones da, para A,

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

Para cada hierro basal,

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

Por lo tanto, el número de oxidación medio es

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

como se requiere. Las ocupaciones formales de los orbitales $3d$ antes del apareamiento mediante las interacciones metal–metal son

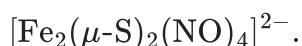
$$\begin{aligned} A : \quad 3d^7 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow], \\ B, C, D : \quad 3d^9 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]. \end{aligned}$$

Estas son descripciones locales del recuento de electrones, y no una afirmación de que el agregado completo tenga seis electrones desapareados independientes.

5.5(i)

Dibuje un anillo de cuatro miembros con átomos de hierro en dos vértices opuestos y azufres en los otros dos. Ambos azufres forman puentes entre los dos hierros. Una dos ligandos NO terminales, enlazados a través del N, a cada hierro y muestre el enlace Fe–Fe convencional que une los vértices opuestos ocupados por los hierros.

Esto da la conectividad



El dibujo del anillo de cuatro miembros especifica la conectividad; el SMILES de coordinación no fija la geometría tridimensional.

5.5(ii)

Los dos átomos de hierro equivalentes tienen un estado de oxidación x . Con dos sulfuros y cuatro ligandos nitrosonio,

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

Por tanto,

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

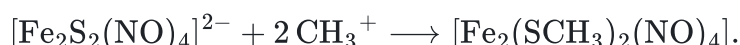
En consecuencia, cada hierro tiene nueve electrones d . Su recuento de electrones, incluido el enlace Fe–Fe, es

$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

5.5(iii)

Cada sulfuro puente experimenta una metilación y se convierte en un **ligando metanotiolato** puente, SCH_3^- , $\text{C}[\text{S}-]$. La formación del enlace S–C utiliza un par solitario del azufre y un grupo metilo electrófilo, representado entre las opciones por CH_3^+ .

La ecuación formal ajustada de la metilación es



La carga resultante es

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

El mismo resultado se obtiene a partir de las cargas de los ligandos del producto, manteniéndose sin cambios los estados de oxidación de ambos hierros:

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: El tensioactivo AOT y la extracción micelar de proteínas

Una molécula de tensioactivo puede representarse generalmente mediante el modelo de la Fig. 1, donde un círculo representa la cabeza polar (PH), es decir, la parte hidrófila de la molécula, y un rectángulo representa la cola apolar (NT), es decir, la parte hidrófoba de la molécula.

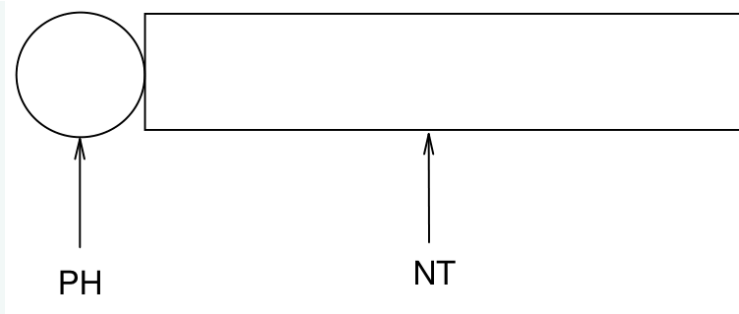


Fig. 1

6.1 El AOT es un tensioactivo. Su nombre sistemático (nombre IUPAC) es sal sódica del éster 1,4-bis(2-etilhexílico) del ácido sulfobutanodioico (fórmula $C_{20}H_{37}NaO_7S$).

i) Escriba la fórmula estructural del AOT e indique su PH y su NT en el círculo y el rectángulo de la hoja de respuestas.

ii) Elija el tipo de tensioactivo al que pertenece el AOT entre los siguientes.

a) No iónico; b) Aniónico; c) Catiónico; d) Otros.

6.2 Al mezclar una disolución acuosa de 50 mmol de AOT con isooctano (relación de volúmenes 1 : 1), se formará un sistema de extracción micelar en la fase de isooctano (fase orgánica).

i) Utilizando el modelo que se muestra en la Fig. 1, dibuje una micela con 10 moléculas de AOT en las condiciones indicadas.

ii) ¿Qué especies se encuentran en la cavidad interna de esta micela? Escriba sus fórmulas químicas.

6.3 Se dispone de una disolución acuosa que contiene las proteínas que se indican a continuación:

Proteína	Masa molecular (M_r) $\times 10^4$	Punto isoelectrónico (PI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

La separación de las proteínas puede realizarse mezclando el sistema de extracción micelar de AOT con la disolución. Al ajustar el valor del pH de la disolución a 4.5, solo tres de las seis proteínas indicadas anteriormente pueden extraerse hacia el interior de las micelas. ¿Qué proteínas se extraerán?

6.4 Las tres proteínas que han entrado en las micelas se separarán entre sí mediante el siguiente procedimiento, que se muestra en la Fig. 2. Cada proteína extraída puede transferirse secuencialmente a una fase acuosa distinta.

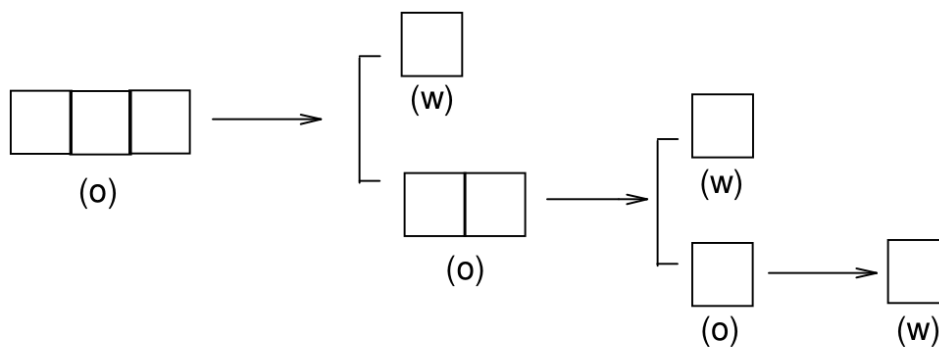


Fig. 2

Fig. 2

Nota: (w) representa la fase acuosa; (o) representa la fase orgánica

Escriba primero las tres proteínas extraídas en los recuadros de la izquierda y, a continuación, sepárelas mediante el procedimiento indicado; indique también las condiciones de separación encima de cada flecha.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

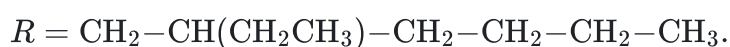
Respuestas

- **6.1(i)** El AOT es **sulfosuccinato de bis(2-etilhexilo) y sodio**, SMILES: CCCC(CC)COC(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]. Su PH es el núcleo polar que contiene el grupo sulfonato; su NT está formada por las dos cadenas hidrocarbonadas de 2-etilhexilo.
- **6.1(ii) b) Aniónico.**
- **6.2(i)** Dibuje una **micela inversa**: diez círculos que representan las cabezas polares rodeando una cavidad acuosa, con diez rectángulos que representan las colas extendiéndose radialmente hacia fuera, hacia el isooctano.
- **6.2(ii) Agua, H₂O**, SMILES O, e **iones sodio, Na⁺**, SMILES [Na+].
- **6.3** Las proteínas **A, B y E**.
- **6.4** Libere **E**, después **B** y después **A** en fases acuosas separadas. Unas condiciones sucesivas adecuadas son $4.7 < \text{pH} < 7.8$, después $7.8 < \text{pH} < 11.1$ y después $\text{pH} > 11.1$; por ejemplo, **pH 6.0, 9.0 y 12.0**, respectivamente.

Solución

6.1(i) Estructura y regiones hidrófila e hidrófoba

Sea R un grupo 2-etilhexilo:



La fórmula estructural condensada del AOT es



Cada uno de los dos grupos éster lleva una cadena de 2-etilhexilo, y el grupo sulfonato está unido directamente a un carbono central. Los dos grupos *R* aportan 16 átomos de carbono; el esqueleto central aporta cuatro, lo que da la fórmula indicada, $C_{20}H_{37}NaO_7S$.

Para el modelo de la hoja de respuestas:

- **Círculo, PH:** sitúe aquí la región polar que contiene el grupo sulfonato. El principal grupo iónico hidrófilo es el sulfonato unido a la molécula, $-\text{SO}_3^-$, cuyo fragmento SMILES es `[*]S(=O)(=O)[O-]`. Los grupos éster también contribuyen a la polaridad. El sodio es su contraión.
- **Rectángulo, NT:** sitúe aquí los dos grupos 2-etilhexilo, cada uno representado por el fragmento SMILES `[*]CC(CC)CCCC`. Estas cadenas hidrocarbonadas constituyen la región hidrófoba.

Aquí, `[*]` indica la unión al resto de la molécula. Aunque el AOT tiene dos cadenas hidrocarbonadas, el modelo simplificado del problema representa toda su región apolar mediante un único rectángulo.

No se especifica ninguna configuración estereoquímica, por lo que el SMILES del AOT deja la estereoquímica sin especificar.

6.1(ii) Clasificación del tensioactivo

El ion orgánico anfifílico posee un grupo sulfonato con carga negativa. El ion sodio positivo es el contraión. Por tanto, el AOT es un **tensioactivo aniónico**, opción **b**.

6.2(i) Disposición en la fase orgánica

El isooctano es **2,2,4-trimetilpentano**, C_8H_{18} , SMILES `CC(C)(C)CC(C)C`. Es un disolvente apolar, por lo que las colas hidrocarbonadas se orientan hacia esta fase orgánica continua. Las cabezas polares se agrupan alrededor del agua atrapada, formando una **micela inversa**.

Describa el dibujo requerido de la siguiente manera:

- Coloque exactamente **diez círculos** alrededor de una cavidad acuosa central, separados aproximadamente 36° .
- Una un rectángulo al lado de cada círculo orientado hacia el exterior.
- Oriente los diez rectángulos radialmente hacia fuera de la cavidad, hacia el isooctano circundante.

Así, las cabezas con carga negativa recubren la superficie acuosa interna, y las colas apolares forman el exterior.

6.2(ii) Contenido de la cavidad

La cavidad contiene **agua**, H_2O , y **contraiones sodio hidratados**, Na^+ . El entorno polar alberga estos iones, mientras que los grupos sulfonato unidos a las moléculas recubren el límite de la cavidad.

No se especifica la cantidad de agua encerrada.

6.3 Selección de las proteínas

El PI de la tabla denota el **punto isoeléctrico**, que convencionalmente se escribe pI . Las relaciones pertinentes entre el pH y la carga son

$$\begin{aligned} \text{pH} < pI &\Rightarrow \text{carga neta positiva de la proteína,} \\ \text{pH} = pI &\Rightarrow \text{carga neta nula de la proteína,} \\ \text{pH} > pI &\Rightarrow \text{carga neta negativa de la proteína.} \end{aligned}$$

Las cabezas del AOT orientadas hacia el interior tienen carga negativa, por lo que atraen a las proteínas con carga positiva. Para entrar, también es necesario que la proteína quepa en la región acuosa micelar.

A pH 4.5:

Proteína	M_r	Carga neta	Consecuencia en el modelo propuesto
A	1.45×10^4	Positiva	Atraída y suficientemente pequeña
B	1.37×10^4	Positiva	Atraída y suficientemente pequeña
C	6.45×10^4	Positiva	Excluida por su mayor tamaño
D	6.80×10^4	Positiva	Excluida por su mayor tamaño
E	2.40×10^4	Positiva	Atraída y suficientemente pequeña
F	2.38×10^4	Negativa	Desfavorecida electrostáticamente

Para la proteína F se cumple $pH > pI$, por lo que su carga tiene el mismo signo que la de las cabezas del AOT. Todas las proteínas A–E tienen la carga positiva favorable, pero C y D tienen masas moleculares mucho mayores que A, B y E.

Esta diferencia de tamaño, junto con el hecho indicado de que exactamente tres proteínas entran en las micelas, da como resultado

A, B y E.

6.4 Retroextracción secuencial

Aumente el pH por etapas. Cuando el pH supera el pI de una proteína, su carga neta se vuelve negativa, lo que favorece su liberación desde el interior micelar, cargado negativamente, hacia la fase acuosa externa.

Los tres puntos isoelectrónicos pertinentes son

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

Rellene los tres recuadros iniciales de la fase orgánica, de izquierda a derecha, con **A, B, E**. Complete los recuadros restantes y las condiciones de las flechas de la siguiente manera:

Flecha	Condición de la fase acuosa	Proteína en el nuevo recuadro de la fase acuosa, (w)	Proteínas que permanecen en los recuadros de la fase orgánica, (o)
Primera	$4.7 < pH < 7.8$, p. ej., 6.0	E	A, B
Segunda	$7.8 < pH < 11.1$, p. ej., 9.0	B	A
Tercera	$pH > 11.1$, p. ej., 12.0	A	Ninguna

En la primera etapa, E tiene carga negativa, mientras que A y B siguen teniendo carga positiva. En la segunda etapa, B adquiere carga negativa, mientras que A sigue teniendo carga positiva. En la etapa final, A también adquiere carga negativa.

Después de cada equilibrado, separe y recoja la fase acuosa antes de poner la fase orgánica restante en contacto con la siguiente disolución acuosa.

La solución se comprobó con la solución oficial.