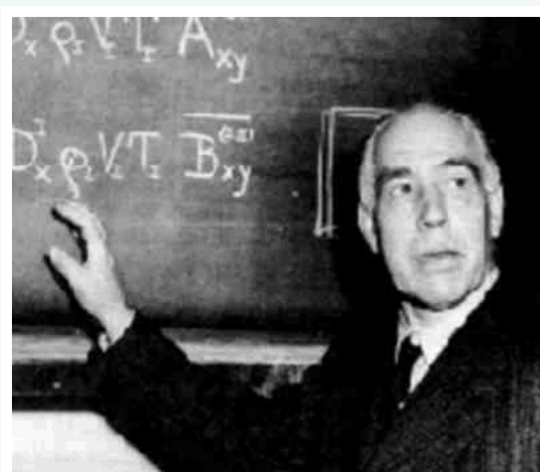


IChO 2001

Problemas teóricos y soluciones · Bombay, India · 7 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/2001/

Problema 1: Átomo de hidrógeno y molécula de hidrógeno



Niels Bohr (1885-1962)

Las longitudes de onda observadas en el espectro de líneas del átomo de hidrógeno fueron expresadas por primera vez mediante una serie por Johann Jakob Balmer, un profesor suizo. La fórmula empírica de Balmer es

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Aquí,

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

es la constante de Rydberg, y m_e es la masa de un electrón. Niels Bohr dedujo teóricamente esta expresión en 1913. La fórmula se generaliza fácilmente a cualquier átomo o ion con un solo electrón.

1.1 Calcule la longitud de onda más larga en Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) de la «serie de Balmer» del helio ionizado una vez (He^+). Desprecie el movimiento nuclear en el cálculo.

1.2 Una fórmula análoga a la de Balmer se aplica a la serie de líneas espectrales que se originan en las transiciones desde niveles de energía superiores hasta el nivel de energía más bajo del átomo de hidrógeno. Escriba esta fórmula y utilícela para determinar la energía del estado fundamental de un átomo de hidrógeno en eV.

Un «átomo de hidrógeno muónico» es como un átomo de hidrógeno en el que el electrón se sustituye por una partícula más pesada, el muon. La masa de un muon es aproximadamente 207 veces la masa de un electrón, mientras que su carga es la misma que la de un electrón. Un muon tiene una vida media muy corta, pero aquí ignoramos su naturaleza inestable.

1.3 Determine la energía más baja y el radio de la primera órbita de Bohr del átomo de hidrógeno muónico. Desprecie el movimiento del núcleo en el cálculo. El radio de la primera órbita de Bohr de un átomo de hidrógeno (denominado radio de Bohr, $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2 \pi}$) es 0.53 Å.

La imagen clásica de una «órbita» en la teoría de Bohr ha sido sustituida por la noción de «orbital» de la mecánica cuántica. El orbital $\psi_{1s}(r)$ del estado fundamental de un átomo de hidrógeno viene dado por

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

donde r es la distancia del electrón al núcleo y a_0 es el radio de Bohr.

1.4 Considere una capa esférica de radio a_0 y espesor $0.001a_0$. Estime la probabilidad de encontrar el electrón en esta capa. El volumen de una capa esférica de radio interior r y espesor pequeño Δr es igual a $4\pi r^2 \Delta r$.

La molécula de H_2 puede disociarse por dos canales diferentes:

- (i) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (a proton and a hydride ion)

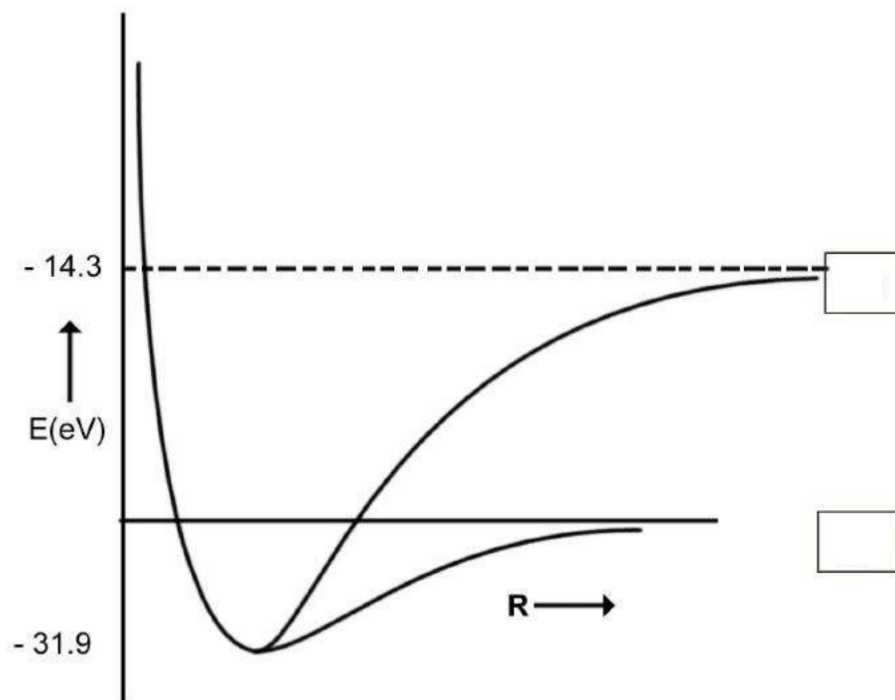
La gráfica de la energía (E) en función de la distancia internuclear (R) para H_2 se muestra esquemáticamente en la figura. Las energías atómicas y moleculares se dan en la misma escala.

1.5 Escriba las etiquetas de canal apropiadas, (i) o (ii), en los recuadros siguientes.

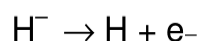
1.6 Determine los valores de las energías de disociación (D_e en eV) de la molécula de H_2 correspondientes al

canal (i)

canal (ii)



1.7 A partir de los datos proporcionados, calcule la variación de energía del proceso



1.8 H^- es un sistema atómico de dos electrones. Suponiendo que la fórmula de Bohr para la energía es válida para cada electrón si se sustituye la carga nuclear Z por Z_{eff} , calcule Z_{eff} para H^- .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$, para la transición $n = 3 \rightarrow 2$.
- 1.2 $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(1 - n^{-2})$, $n = 2, 3, \dots$; $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.
- 1.3 $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$; $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$.
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$.
- 1.5 Recuadro superior: (ii). Recuadro inferior: (i).
- 1.6 Canal (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$. Canal (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$.
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$; es necesario aportar energía.
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$.

Solución

Las especies utilizadas a continuación son el átomo de hidrógeno H , $[\text{H}]$; la molécula de hidrógeno H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; el helio ionizado una vez He^+ , $[\text{He}+]$; el protón H^+ , $[\text{H}+]$; y el ion hidruro H^- , $[\text{H}-]$. La notación SMILES habitual no permite representar un electrón libre, la sustitución de un electrón por un muon ni una función de onda orbital.

Las energías se miden con respecto a núcleos separados y electrones libres en reposo. Para la conversión numérica, $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$.

1.1 — Longitud de onda más larga de la serie de Balmer del ion helio

Para un ion con un solo electrón y carga nuclear Z , despreciando el movimiento nuclear,

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

La serie de Balmer tiene $n_f = 2$. Su longitud de onda más larga corresponde a la menor energía de transición, por lo que $n_i = 3$. Para el helio ionizado una vez, $Z = 2$:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = 4R_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9} R_{\text{H}}.$$

Por tanto,

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{9}{5(109\,678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

Utilizando $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ Å}$,

$$\boxed{\lambda_{\text{max}} \approx 1641 \text{ Å}}.$$

1.2 — Transiciones al estado fundamental y su energía

Las transiciones que terminan en $n_f = 1$ constituyen la serie de Lyman:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots}$$

En el límite de la serie, $n \rightarrow \infty$, el electrón se encuentra inicialmente en el umbral de ionización de energía cero. Así,

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_{\text{H}}.$$

En consecuencia,

$$E_1 = -hcR_{\text{H}} = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

Por lo tanto,

$$\boxed{E_1 \approx -13.6 \text{ eV}}.$$

El signo negativo indica que el electrón está ligado.

1.3 — Hidrógeno muónico

Con un núcleo fijo y una partícula en órbita de masa m y carga $-e$, las fórmulas de Bohr dan

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

Así, el valor absoluto de la energía de enlace es proporcional a m , mientras que el radio es inversamente proporcional a m . Sustituyendo $m_\mu = 207m_e$,

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(\text{H})} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

Por tanto,

$$E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}.$$

El radio de la primera órbita es

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ Å} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ Å}.$$

Con la precisión del radio de Bohr proporcionado,

$$r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ Å} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

1.4 — Probabilidad dentro de la capa esférica

La densidad de probabilidad es el cuadrado del módulo de la función de onda:

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

Para una capa suficientemente delgada,

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

En $r = a_0$, con $\Delta r = 0.001a_0$,

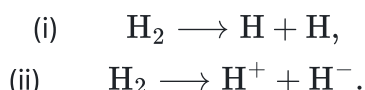
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Así,

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — Identificación de los canales de disociación

Las dos ecuaciones de disociación ajustadas son



Para el canal (i), la energía de los dos átomos de hidrógeno en el estado fundamental separados por una distancia infinita es

$$E_\infty^{(i)} = 2E_1^{(\text{H})} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

Esta debe ser la asíntota inferior. La asíntota superior, a -14.3 eV , corresponde, por tanto, al canal (ii).

Complete el **recuadro superior con (ii)** y el **recuadro inferior con (i)**.

Para el canal iónico, el protón desnudo tiene energía electrónica cero, de modo que la asíntota superior también establece que

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

1.6 — Energías de disociación

El mínimo de energía potencial molecular es

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

Cada energía de disociación es la diferencia entre la energía de la asíntota de los productos y este mínimo.

Para el canal (i),

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H} + \text{H}, \\ D_e^{(i)} &= -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

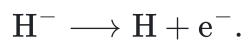
Para el canal (ii),

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-, \\ D_e^{(ii)} &= -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Introduzca estos valores en los recuadros de respuesta correspondientes al canal (i) y al canal (ii).

1.7 — Desprendimiento de un electrón del ion hidruro

El proceso ajustado es



Tomando como cero la energía del electrón libre desprendido,

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

El proceso requiere 0.7 eV por ion hidruro.

1.8 — Carga nuclear efectiva del ion hidruro

En el modelo estipulado, ambos electrones ocupan el nivel $n = 1$, y cada uno tiene una energía

$$E_{\text{electrón}} = -13.6Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

La energía total es, por tanto,

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6Z_{\text{eff}}^2) = -27.2Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Igualando esta expresión a la energía obtenida de la gráfica,

$$-27.2Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

se obtiene

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725.$$

Su valor inferior a 1 representa el apantallamiento de la atracción del protón por el otro electrón dentro de este modelo.

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 2: Ácido fosfórico

El ácido fosfórico tiene una gran importancia en la industria de los fertilizantes. Además, el ácido fosfórico y sus diversas sales tienen numerosas aplicaciones en el tratamiento de metales y en las industrias alimentaria, de detergentes y de dentífricos.

2.1 Los valores de pK de las tres disociaciones sucesivas del ácido fosfórico a 25 °C son:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

Escriba la base conjugada del ion dihidrogenofosfato y determine su valor de pK_b .

Se utilizan ampliamente pequeñas cantidades de ácido fosfórico para conferir un sabor ácido o agrio a muchos refrescos, como las bebidas de cola y las cervezas de raíz. Una bebida de cola con una densidad de 1.00 g cm^{-3} contiene un 0.05 % en masa de ácido fosfórico.

2.2 Determine el pH de la bebida de cola (ignorando la segunda y la tercera etapas de disociación del ácido fosfórico). Suponga que la acidez de la bebida de cola se debe únicamente al ácido fosfórico.

2.3 El ácido fosfórico se utiliza como fertilizante en la agricultura. Se añade ácido fosfórico $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ a una suspensión acuosa de suelo y se obtiene un pH de 7.00.

Determine las concentraciones fraccionarias de todas las especies de fosfato presentes en la disolución. Suponga que ningún componente del suelo interacciona con ninguna especie de fosfato.

2.4 El zinc es un micronutriente esencial para el crecimiento de las plantas. Las plantas solo pueden absorber zinc en una forma soluble en agua. En una determinada agua del suelo con $pH = 7.0$, se encontró que el fosfato de zinc era la única fuente de zinc y de fosfato. Calcule las concentraciones de los iones $[\text{Zn}^{2+}]$ y $[\text{PO}_4^{3-}]$ en la disolución. El valor de K_{sp} del fosfato de zinc es 9.1×10^{-33} .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1:** La base conjugada es el **ion hidrogenofosfato**, HPO_4^{2-} , SMILES $\text{O}=\text{P}([\text{O}-])([\text{O}-])\text{O}$.

$$pK_b = 6.79$$

• 2.2:

$$\text{pH} \approx 2.46$$

- 2.3: Siendo C_T la concentración total de fosfato disuelto, las fracciones adimensionales son:

Especie	SMILES	Fracción, [especie]/ C_T
Ácido fosfórico, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	8.15×10^{-6}
Ion dihidrogenofosfato, H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>	$0.618578 \approx 0.619$
Ion hidrogenofosfato, HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.381412 \approx 0.381$
Ion fosfato, PO_4^{3-}	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.83×10^{-6}

- 2.4: Para el ion zinc(II), Zn^{2+} , SMILES [Zn+2], y el ion fosfato:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

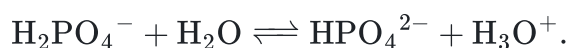
Solución

Se utilizan concentraciones en lugar de actividades y $\text{p}K_w = 14.00$ a 25°C . Las especies adicionales que aparecen en los equilibrios son el agua, H_2O , SMILES O; el ion hidronio, H_3O^+ , SMILES [OH3+]; y el ion hidróxido, OH^- , SMILES [OH-].

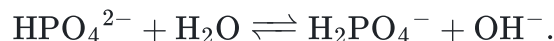
Los SMILES de las especies de fosfato anteriores representan estructuras de Lewis concretas; no muestran la deslocalización por resonancia.

2.1

Una base conjugada se forma al eliminar un protón. Así, el dihidrogenofosfato da lugar al hidrogenofosfato:



Esta es la **segunda** disociación del ácido fosfórico, por lo que su constante de acidez es K_{2a} . La reacción básica correspondiente es



Para este par ácido–base conjugado,

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

y, por tanto,

$$\text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{p}K_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

Un litro de bebida de cola tiene una masa de

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

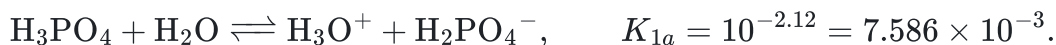
Su contenido de ácido fosfórico es

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100}(1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

Utilizando $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$, la concentración analítica del ácido es

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Considerando únicamente la primera disociación,



Sea $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Despreciando la contribución del agua en esta disolución ácida,

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

Por consiguiente,

$$K_{1a} = \frac{x^2}{C - x},$$

de modo que

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

La raíz positiva da

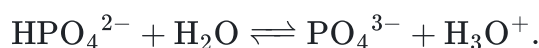
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Aquí $x/C \approx 0.685$, por lo que la aproximación $C - x \approx C$ no sería adecuada. Así,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

La tercera disociación, que completa los equilibrios ya escritos anteriormente, es



Por brevedad, escribimos $K_1 = K_{1a}$, $K_2 = K_{2a}$ y $K_3 = K_{3a}$. Sus valores son

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

Al pH especificado,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Los equilibrios sucesivos dan

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

El balance de fosfato es

$$C_T = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}].$$

Definiendo

$$D = h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3,$$

las fracciones se obtienen directamente:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1 h^2}{D} = 0.61857795,$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 h}{D} = 0.38141207,$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}.$$

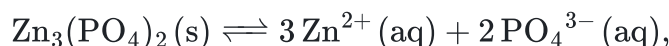
Estas fracciones suman la unidad. A pH fijo, C_T se cancela en las concentraciones fraccionarias. Para el valor indicado de $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, las concentraciones correspondientes son:

Especie	Concentración / mol L^{-1}
H_3PO_4	8.15×10^{-9}
H_2PO_4^-	6.19×10^{-4}
HPO_4^{2-}	3.81×10^{-4}
PO_4^{3-}	1.83×10^{-9}

2.4

La neutralidad eléctrica exige que el fosfato de zinc tenga la fórmula $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: tres iones zinc(II) compensan la carga de dos iones fosfato. El SMILES de sus iones constituyentes es $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Zn}^{+2}] \cdot \text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-] \cdot \text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-]$; este no especifica su red cristalina.

El equilibrio de disolución es



con

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Sea s la solubilidad molar del fosfato de zinc. En el modelo de equilibrio proporcionado, el zinc disuelto se considera como Zn^{2+} . Puesto que el sólido es la única fuente tanto de zinc como de fosfato,

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

El fosfato disuelto se distribuye entre los cuatro estados de protonación. A pH 7.0, el apartado 2.3 da

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

de modo que

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

En consecuencia,

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3 (2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2 s^5.$$

Por tanto,

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Las concentraciones solicitadas son

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

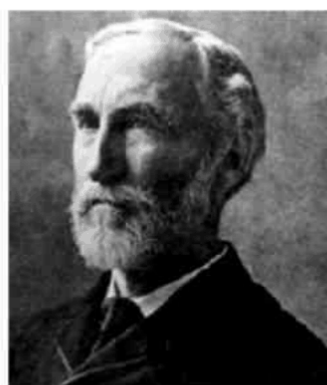
y

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Utilizando las concentraciones sin redondear se reproduce $[\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$.

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: Segundo principio de la termodinámica



J.W. Gibbs (1839 –1903)

J.W. Gibbs (1839 –1903)

El segundo principio de la termodinámica es una ley fundamental de la ciencia. En este problema consideramos la termodinámica de un gas ideal, las transiciones de fase y el equilibrio químico.

3.00 mol de CO_2 gaseoso se expanden isotérmicamente (en contacto térmico con el entorno; temperatura = 15 °C) contra una presión externa constante de 1.00 bar. Los volúmenes inicial y final del gas son 10.0 dm³ y 30.0 dm³, respectivamente.

3.1 Elija la opción correcta para la variación de entropía del sistema (ΔS_{sys}) y del entorno (ΔS_{sur}):

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(a)	> 0	$= 0$	☐
(b)	< 0	> 0	☐
(c)	> 0	< 0	☐
(d)	$= 0$	$= 0$	☐

(Marque con una X la casilla correcta.)

3.2 Calcule ΔS_{sys} suponiendo que el CO_2 es un gas ideal.

3.3 Calcule ΔS_{sur} .

3.4 Calcule la variación de entropía del universo.

¿Concuerda su respuesta con el segundo principio de la termodinámica?

(Marque con una X la casilla correcta.)

☐ Sí ☐ No

El diagrama de fases presión–temperatura del CO_2 se muestra esquemáticamente a continuación. El diagrama no está a escala.

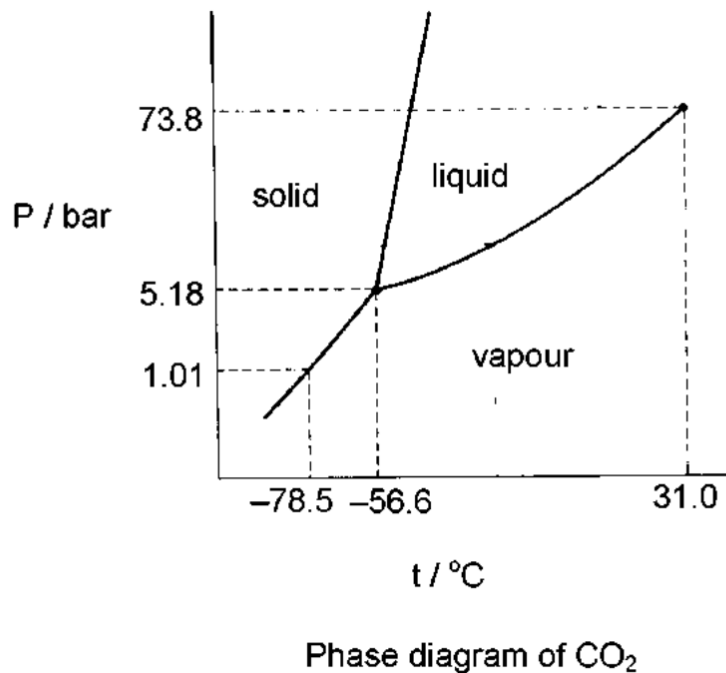


Diagrama de fases del CO_2

3.5 El CO_2 gaseoso, inicialmente a una presión de 4.0 bar y una temperatura de 10.0°C , se enfría a presión constante. En este proceso,

(a) pasa primero a la fase líquida y después a la fase sólida. ☐

(b) pasa a la fase sólida sin pasar por la fase líquida. ☐

3.6 Partiendo de la misma presión y temperatura que antes (en 3.5), el CO_2 se comprime isotérmicamente. En este proceso,

(a) pasa primero a la fase líquida y después a la fase sólida. ☐

(b) pasa a la fase sólida sin pasar por la fase líquida. ☐

3.7 A partir de los datos proporcionados en el diagrama de fases, calcule la variación de entalpía molar de sublimación del CO_2 . Escriba la fórmula utilizada.

3.8 El CO gaseoso, ampliamente utilizado en síntesis orgánica, puede obtenerse haciendo reaccionar CO_2 gaseoso con grafito. Utilice los datos siguientes para demostrar que la constante de equilibrio a 298.15 K es menor que la unidad.

A 298.15 K

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.79
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.66
$\text{C}(\text{graphite})$		5.74

3.9 Estime la temperatura a la que la reacción tendría una constante de equilibrio igual a 1. Ignore las pequeñas variaciones de los datos termodinámicos con la temperatura.

3.10 La reacción anterior (en 3.8) se lleva a cabo entre CO_2 y un exceso de grafito caliente en un reactor mantenido a unos 800 °C y una presión total de 5.0 bar. La constante de equilibrio K_p en estas condiciones es 10.0. Calcule la presión parcial del CO en el equilibrio.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1: (c):** $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$. Marque con una X la casilla (c).
- **3.2:** $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.3:** $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.4:** $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$. Marque con una X **Sí**.
- **3.5: (b):** el dióxido de carbono ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) pasa directamente de gas a sólido.
- **3.6: (a):** gas $\rightarrow$ líquido $\rightarrow$ sólido, con una compresión suficientemente grande.
- **3.7:** $\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, utilizando

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$
- **3.8:** $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que da $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$.
- **3.9:** $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ\text{C}$.
- **3.10:** Monóxido de carbono ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$.

Solución

Las especies moleculares utilizadas a lo largo del problema son el **dióxido de carbono**, CO_2 , SMILES $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, y el **monóxido de carbono**, CO, SMILES $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$. El grafito es una red extensa de carbono y no tiene un único SMILES molecular finito.

Utilice $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ y $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$.

3.1

Una expansión isotérmica aumenta la entropía de un gas ideal porque aumenta el volumen al que tiene acceso.

El gas realiza trabajo contra la presión externa. Su energía interna permanece constante a temperatura constante, por lo que absorbe calor del entorno. Por tanto, el entorno pierde entropía.

Así,

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

Marque con una X la **casilla (c)**.

3.2

La entropía es una función de estado, por lo que la variación de entropía del sistema puede calcularse a lo largo de una trayectoria isotérmica reversible entre los estados inicial y final especificados:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= \boxed{+27.4 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

La expansión real es irreversible; el calor realmente intercambiado dividido por la temperatura no es la variación de entropía del sistema.

3.3

Utilizando la convención según la cual w es el trabajo realizado sobre el gas,

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

Así,

$$\begin{aligned} w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

En un gas ideal, la energía interna depende únicamente de la temperatura. Como la expansión es isotérmica,

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

y, por consiguiente,

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

El entorno suministra este calor a la temperatura constante

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}.$$

En consecuencia,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

La variación de entropía del universo es la suma de las contribuciones del sistema y del entorno:

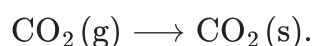
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Este valor positivo concuerda con el segundo principio e indica que se produce entropía en la expansión irreversible. Marque con una X **Sí**.

3.5

La presión de 4.0 bar es inferior a la presión del punto triple, 5.18 bar. Por tanto, no hay una fase líquida estable a lo largo de esta trayectoria de enfriamiento a presión constante.

Al desplazarse hacia la izquierda a 4.0 bar en el diagrama de fases, se cruza la frontera gas-sólido. El dióxido de carbono se deposita directamente en forma de sólido:

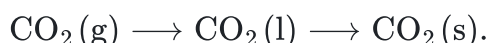


Marque con una X la **casilla (b)**.

3.6

La temperatura de 10.0 °C está por encima de la temperatura del punto triple, −56.6 °C, y por debajo de la temperatura crítica, 31.0 °C.

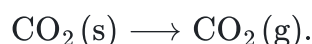
Al aumentar la presión a esta temperatura fija, se cruza primero la frontera vapor-líquido, por lo que el gas se condensa. Con una compresión adicional suficientemente grande, se cruza la frontera sólido-líquido, de pendiente positiva, y el líquido se solidifica:



Marque con una X la **casilla (a)**.

3.7

El proceso de sublimación es



Aproxime el vapor como un gas ideal, desprecie el volumen molar del sólido frente al del vapor y considere constante la entalpía de sublimación en el intervalo de temperaturas. La ecuación integrada de Clausius-Clapeyron es entonces

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Los dos puntos de la curva de equilibrio sólido-vapor son

$$\begin{aligned}P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\ P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}.\end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\ &= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\ &= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Así,

$$\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El signo positivo corresponde a la absorción de calor durante la sublimación.

3.8

La reacción ajustada es



El grafito es el estado estándar del carbono elemental, por lo que su entalpía estándar de formación es cero. La entalpía estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\ &= +172.45 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

La entropía estándar de reacción es

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\ &= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\ &= +175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

A 298.15 K,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\ &= +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Como

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

una energía de Gibbs estándar de reacción positiva implica $K < 1$. Numéricamente,

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

por lo que

$$K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1.$$

3.9

Cuando $K = 1$,

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

Ignorando la dependencia de la entalpía y la entropía de reacción con la temperatura,

$$0 = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

y, por tanto,

$$\begin{aligned}T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 981 \text{ K}.\end{aligned}$$

En grados Celsius,

$$t \approx 708\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

3.10

Para



la actividad del grafito puro es la unidad. Utilizando presiones parciales de gases ideales y $p^{\circ} = 1\text{ bar}$,

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^{\circ})^2}{p_{\text{CO}_2}/p^{\circ}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}p^{\circ}}.$$

El gas contiene únicamente monóxido de carbono y dióxido de carbono, por lo que

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0\text{ bar}.$$

Sea $x = p_{\text{CO}}/p^{\circ}$. Entonces $p_{\text{CO}_2}/p^{\circ} = 5.0 - x$, y la constante de equilibrio proporcionada da

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

Reordenando se obtiene

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

La raíz físicamente admisible es

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

Así,

$$p_{\text{CO}} = 3.66\text{ bar} \approx 3.7\text{ bar}.$$

La presión parcial de dióxido de carbono correspondiente es 1.34 bar, y estos valores satisfacen tanto la presión total como la expresión de equilibrio.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Torio, uranio y plomo en la monacita



Beach Sand Mineral in Kerala

Mineral de las arenas de playa de Kerala

La monacita, un mineral presente en las arenas de playa, es una fuente rica en torio y se encuentra en grandes cantidades en el estado de Kerala, en la India. Una muestra típica de monacita contiene aproximadamente un 9 % de ThO_2 y un 0.35 % de U_3O_8 . El ^{208}Pb y el ^{206}Pb son los productos finales estables de las series de desintegración radiactiva del ^{232}Th y del ^{238}U , respectivamente. Todo el plomo (Pb) presente en la monacita es de origen radiogénico.

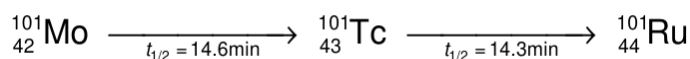
La relación entre el número de átomos de los isótopos $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, medida mediante espectrometría de masas en una muestra de monacita, resultó ser 0.104. Los períodos de semidesintegración del ^{232}Th y del ^{238}U son 1.41×10^{10} años y 4.47×10^9 años, respectivamente. Suponga que el ^{208}Pb , el ^{206}Pb , el ^{232}Th y el ^{238}U han permanecido íntegramente en la muestra de monacita desde la formación del mineral.

4.1 Calcule la edad (el tiempo transcurrido desde su formación) de la muestra de monacita.

4.2 Estime la relación entre el número de átomos de los isótopos $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en la muestra de monacita.

4.3 El torio-232 es un material fértil para la producción de energía nuclear. Al irradiarlo con neutrones térmicos, absorbe un neutrón y el isótopo resultante forma ^{233}U mediante desintegraciones β^- sucesivas. Escriba las reacciones nucleares de formación de ^{233}U a partir de ^{232}Th .

En la fisión nuclear del ^{233}U se forma una mezcla compleja de productos de fisión radiactivos. El producto de fisión ^{101}Mo experimenta inicialmente una desintegración radiactiva como se muestra a continuación:



4.4 Una muestra recién preparada y radioquímicamente pura de ^{101}Mo contiene inicialmente 5000 átomos de ^{101}Mo . ¿Cuántos átomos de

- i) ^{101}Mo
- ii) ^{101}Tc
- iii) ^{101}Ru

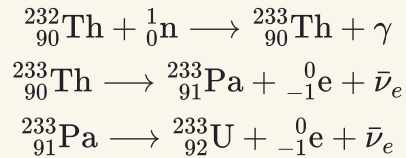
habrá en la muestra después de 14.6 min?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** 2.01×10^9 años.
- **4.2:** $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$.

- **4.3:** La captura de un neutrón produce torio-233, que experimenta dos desintegraciones β^- sucesivas, pasando por protactinio-233 hasta convertirse en uranio-233:



- **4.4:** Poblaciones esperadas, redondeadas a números enteros de átomos: **(i)** 2500 átomos de ${}^{101}\text{Mo}$; **(ii)** 1720 átomos de ${}^{101}\text{Tc}$; **(iii)** 780 átomos de ${}^{101}\text{Ru}$.

Solución

4.1 — Edad de la monacita

Se supone que el plomo radiogénico se ha acumulado desde la formación del mineral, sin plomo inicial y con una acumulación despreciable de nucleidos intermedios de las cadenas de desintegración. Cada núcleo progenitor que completa su cadena de desintegración produce un núcleo de plomo.

Sean P_0 el número inicial de átomos progenitores, P su número actual y D el número de átomos descendientes radiogénicos. La desintegración radiactiva da

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

y, por tanto,

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

Para el sistema torio-232–plomo-208,

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

Así,

$$\boxed{t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}}.$$

4.2 — Relación entre el número de átomos de plomo-206 y uranio-238

El sistema del uranio ha envejecido durante el mismo tiempo. Por lo tanto,

$$\frac{N({}^{206}\text{Pb})}{N({}^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

Utilizando la edad sin redondear obtenida en 4.1,

$$\frac{N({}^{206}\text{Pb})}{N({}^{238}\text{U})} = \exp \left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}} \right) - 1 = 0.366281.$$

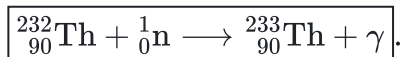
Por tanto,

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366.$$

Los porcentajes en masa de los óxidos no son necesarios para estos cálculos, porque las magnitudes requeridas son las relaciones entre el número de átomos descendientes y progenitores.

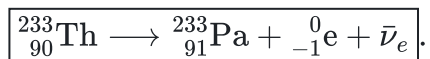
4.3 — Formación de uranio-233

La captura de un neutrón aumenta el número másico en una unidad sin cambiar el número atómico. Por ello, el torio-232 forma torio-233:

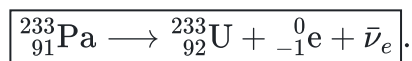


En cada desintegración β^- , un neutrón se convierte en un protón y emite un electrón y un antineutrino electrónico. El número másico permanece inalterado, mientras que el número atómico aumenta en una unidad.

Así, el torio-233 ($Z = 90$) forma primero protactinio-233 ($Z = 91$):



A continuación, el protactinio-233 forma uranio-233 ($Z = 92$):



Aquí, $\bar{\nu}_e$ representa el antineutrino electrónico. En cada ecuación se conservan el número másico y la carga eléctrica.

4.4 — Desintegración sucesiva del molibdeno-101 y del tecnecio-101

Sean N_1, N_2, N_3 los números de átomos de ^{101}Mo , ^{101}Tc y ^{101}Ru , respectivamente. Inicialmente,

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

Las constantes de desintegración son

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) Molibdeno-101

Tras un período de semidesintegración del molibdeno,

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2} \right).$$

Así,

$$N_1 = 2500 \text{ átomos}.$$

(ii) Tecnecio-101

El tecnecio se produce por la desintegración del molibdeno y, simultáneamente, se consume por su propia desintegración:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

Con $N_2(0) = 0$, la integración da

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

Para $t = 14.6$ min, esta expresión se convierte en

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

Por lo tanto,

$$N_2 \approx 1720 \text{ átomos}.$$

(iii) Rutenio-101

Cada etapa de desintegración conserva un núcleo pesado, y el rutenio es el producto final de la cadena dada. Así,

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

Por lo tanto,

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

de modo que

$$N_3 \approx 780 \text{ átomos}.$$

Estas son poblaciones esperadas; las desintegraciones radiactivas individuales son estocásticas.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Química de los halógenos

Los halógenos, en sus reacciones entre sí y con diversos elementos, dan lugar a un gran número de compuestos con estructuras, enlaces y comportamientos químicos variados. Los haluros metálicos, los derivados halogenados y los interhalógenos representan los principales tipos de compuestos de los halógenos.

(A) Fotografía

Una película fotográfica en «blanco y negro» contiene una capa de bromuro de plata sobre un soporte como el acetato de celulosa.

5.1 Escriba la reacción fotoquímica que se produce cuando la luz incide sobre el AgBr (s) que recubre una película.

5.2 Durante el proceso de revelado, el AgBr no expuesto se elimina por lavado mediante la complejación del Ag(I) con una disolución de tiosulfato de sodio. Escriba esta reacción química.

5.3 Estas aguas de lavado suelen desecharse como residuos. Sin embargo, se puede recuperar plata metálica de ellas añadiendo cianuro y, a continuación, zinc. Escriba las reacciones que intervienen.

(B) Geometrías, espectros y reactividad

El halógeno más reactivo, el flúor, reacciona con los otros halógenos Cl_2 , Br_2 e I_2 en condiciones controladas y da lugar a una molécula tetratómica, una hexatómica y una octatómica, respectivamente.

5.4 Escriba las fórmulas y las estructuras tridimensionales de estas moléculas interhalógenas basándose en la teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia (VSEPR). Muestre la disposición de los pares de electrones no enlazantes del átomo central, cuando corresponda.

Una mezcla de vapor de yodo y cloro gaseoso, al introducirse en un espectrómetro de masas, dio dos conjuntos (A y B) de picos en el espectro de masas correspondientes a los iones moleculares de dos especies químicas con los siguientes valores de m/z :

A: 162, 164

B: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 Identifique las especies moleculares correspondientes a $m/z = 162$, 164, 466 y 476. Dibuje la estructura de la especie más pesada ($m/z = 476$), indicando claramente los pares de electrones no enlazantes del átomo o los átomos de I (yodo). Muestre la composición isotópica de cada especie.

En medio acuoso, el cloro gaseoso oxida el tiosulfato de sodio a un ion que contiene azufre en su estado de oxidación más alto.

5.6 Escriba la ecuación química de esta reacción.

5.7 Escriba la estructura de Lewis con puntos del ion tiosulfato. Rodee con un círculo el átomo de azufre que tiene el estado de oxidación más bajo.

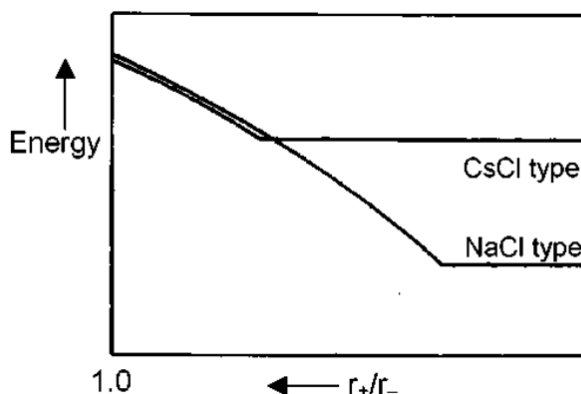
5.8 El dióxido de cloro reacciona con el hidróxido de sodio como se muestra a continuación. Identifique los productos X e Y (ambos contienen cloro) y ajuste la ecuación.

5.9 La reacción del cloro con un álcali se utiliza para fabricar lejía. Escriba la reacción química de su formación.

5.10 Escriba el estado o los estados de oxidación del cloro en la lejía.

(C) Haluros de metales alcalinos y cristalografía de rayos X

La cristalografía de rayos X revela muchos aspectos de la estructura de los haluros metálicos. La relación de radios (r_+/r_-) es un parámetro útil para explicar su estructura y estabilidad. Se presenta una tabla de la relación de radios (r_+/r_-) de algunos haluros alcalinos, junto con una representación esquemática en función de la relación de radios (manteniendo constante r_-) para las estructuras cristalinas de tipo NaCl y de tipo CsCl .



	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Cl^-	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br^-	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I^-	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 Para un anión dado, la gráfica de la estructura de tipo NaCl se hace horizontal a valores bajos de r_+/r_- debido al

- (a) contacto catión-catión a lo largo de la diagonal de una cara. ☐
- (b) contacto anión-anión a lo largo de la diagonal de una cara. ☐
- (c) contacto catión-anión a lo largo de la arista de la celda. ☐

(Marque una X en la casilla correcta.)

5.12 ¿Cuál de los haluros LiBr, NaBr y RbBr es más probable que experimente una transición de fase de la estructura de tipo NaCl a la de tipo CsCl al variar la temperatura y/o la presión?

5.13 Determine mediante cálculos la relación de radios (r_+/r_-) a la que la energía de la estructura de tipo CsCl se hace constante.

5.14 Utilizando rayos X CuK α ($\lambda = 154 \text{ nm}$), se observa difracción en un cristal de KCl (estructura cúbica centrada en las caras, fcc) a un ángulo (θ) de 14.2° . Sabiendo que (i) la difracción tiene lugar en los planos con $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, (ii) en un cristal cúbico $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, donde «d» es la distancia entre planos hkl adyacentes y «a» es un parámetro de red, y (iii) las reflexiones en una estructura fcc solo pueden proceder de planos cuyos índices hkl (de Miller) sean «todos impares» o «todos pares», calcule el parámetro de red «a» del KCl.

5.15 Indique en la tabla siguiente la información solicitada sobre los vecinos más próximos de orden 2nd y 3rd de un ion K^+ en la red de KCl.

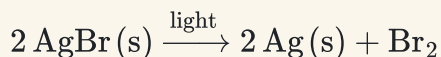
Vecinos más próximos de orden 2 nd			Vecinos más próximos de orden 3 rd		
número	signo de la carga	distancia (pm)	número	signo de la carga	distancia (pm)

5.16 Determine el valor mínimo posible del ángulo de difracción θ para la estructura del KCl.

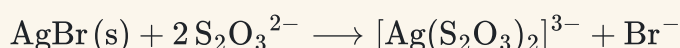
Respuestas

Los nombres, los SMILES, las descripciones estructurales y las deducciones se proporcionan en los apartados correspondientes de la solución que figura a continuación.

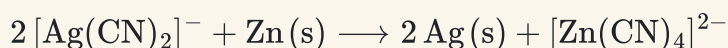
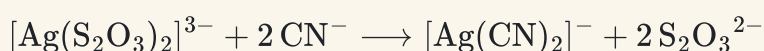
• 5.1



• 5.2



• 5.3



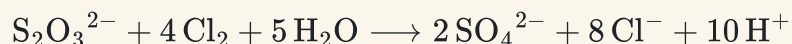
- 5.4 ClF_3 : forma de T, dos pares no enlazantes ecuatoriales; BrF_5 : piramidal cuadrada, un par no enlazante opuesto al flúor apical; IF_7 : bipiramidal pentagonal, sin pares no enlazantes en el yodo.

- 5.5 Las composiciones isotópicas de los iones moleculares son

m/z	Composición
162	$[\text{}^{127}\text{I } ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$
164	$[\text{}^{127}\text{I } ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
466	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{35}\text{Cl}_5 \text{}^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
476	$[\text{}^{127}\text{I}_2 \text{}^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$

La especie más pesada deriva del dímero plano del tricloruro de yodo, I_2Cl_6 , con dos átomos de cloro puente. Cada átomo de yodo de la especie neutra precursora tiene dos pares no enlazantes perpendiculares al plano molecular.

• 5.6



- 5.7 Una forma contribuyente de Lewis es $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}^-]$. Rodee con un círculo el azufre terminal: su estado de oxidación es -1 ; el azufre central tiene un estado de oxidación de $+5$.

- 5.8 Los productos son clorito de sodio y clorato de sodio:



• 5.9



utilizando un álcali frío y diluido.

- **5.10** El cloro tiene un estado de oxidación de +1 en el hipoclorito y de -1 en el cloruro que lo acompaña. En el propio compuesto blanqueador activo NaClO, el cloro tiene un estado de oxidación de +1.
- **5.11 (b)** Contacto anión-anión a lo largo de la diagonal de una cara.
- **5.12** RbBr.
- **5.13**

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

- **5.14** Utilizando literalmente el valor impreso $\lambda = 154 \text{ nm}$:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

Con la longitud de onda que aparentemente se pretendía indicar, $\lambda = 154 \text{ pm}$:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

- **5.15** Segundos vecinos: **12 iones** K^+ , a $a/\sqrt{2}$. Terceros vecinos: **8 iones** Cl^- , a $\sqrt{3}a/2$. Las distancias son, respectivamente, **444 pm** y **544 pm** si $\lambda = 154 \text{ pm}$, o $4.44 \times 10^5 \text{ pm}$ y $5.44 \times 10^5 \text{ pm}$ si se utiliza la longitud de onda impresa.
- **5.16**

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

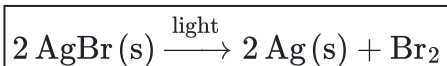
a partir de la reflexión (111), utilizando la regla de selección para estructuras fcc proporcionada.

Solución

Los SMILES especifican la conectividad, no las disposiciones espaciales ni los pares no enlazantes que se describen a continuación. Para los sólidos iónicos, un SMILES con componentes separados por puntos representa una unidad fórmula iónica, no la red cristalina. Los complejos de coordinación utilizan la extensión SMILES para enlaces dativos $\rightarrow$.

5.1

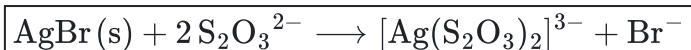
La luz provoca la descomposición fotoquímica del bromuro de plata, AgBr, cuyo SMILES de unidad fórmula iónica es $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$:



Los iones plata(I) ($[\text{Ag}^+]$) se reducen a átomos de plata, mientras que los iones bromuro ($[\text{Br}^-]$) se oxidan a bromo, Br_2 , BrBr . La plata metálica resultante produce las zonas oscuras de la imagen.

5.2

El tiosulfato de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{S}^-]$, aporta iones tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $[\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{S}^-]$. Su complejación de la plata(I) permite que se disuelva el bromuro de plata no expuesto:



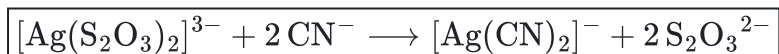
El producto soluble es el **bis(tiosulfato)argentato(I)**:



Los ligandos se unen a través de sus átomos de azufre terminales; la disposición idealizada con número de coordinación dos alrededor de la plata es lineal. La ecuación conserva la carga: ambos miembros tienen una carga total de -4 .

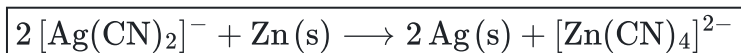
5.3

El cianuro, CN^- , $[\text{C}-]\# \text{N}$, sustituye al tiosulfato para formar el ion **dicianoargentato(I)**, muy estable:



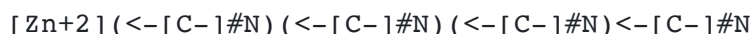
El dicianoargentato(I) tiene el SMILES $[\text{C}-](\# \text{N}) \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{C}-]\# \text{N}$ y una coordinación carbono-plata-carbono aproximadamente lineal.

El zinc reduce después la plata(I) a plata metálica:



El zinc pasa del estado de oxidación 0 al $+2$, aportando los dos electrones necesarios para reducir dos centros de plata(I).

El producto de zinc es el **tetracianozincato(II)**:



Sus cuatro átomos donadores de carbono presentan una coordinación aproximadamente tetraédrica alrededor del zinc.

5.4

Los números totales de átomos indicados dan tres, cinco y siete átomos de flúor alrededor del cloro, del bromo y del yodo, respectivamente.

Molécula y nombre	SMILES	Descripción VSEPR	Estructura tridimensional solicitada
ClF_3 , trifluoruro de cloro	$\text{FCl}(\text{F})\text{F}$	AX_3E_2 ; disposición bipiramidal trigonal de los dominios electrónicos	Forma de T. Dos átomos de flúor ocupan posiciones axiales y uno ocupa una posición ecuatorial. Los dos pares no enlazantes ocupan las otras dos posiciones ecuatoriales.
BrF_5 , pentafluoruro de bromo	$\text{FBr}(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_5E ; disposición octaédrica de los dominios electrónicos	Piramidal cuadrada. Cuatro átomos de flúor forman una base cuadrada, el quinto constituye el vértice y el par no enlazante ocupa la posición opuesta al vértice.
IF_7 , heptafluoruro de yodo	$\text{FI}(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$	AX_7	Bipiramidal pentagonal. Cinco átomos de flúor forman un pentágono ecuatorial; dos se sitúan sobre el eje perpendicular, en lados opuestos. El yodo no tiene pares no enlazantes.

En el ClF_3 , los pares no enlazantes ecuatoriales minimizan el número de interacciones a 90° . En el IF_7 idealizado, los enlaces ecuatoriales adyacentes forman ángulos de 72° , y cada enlace axial es perpendicular al plano ecuatorial.

5.5

Los isótopos pertinentes son ^{127}I , ^{35}Cl y ^{37}Cl . En los iones moleculares con una sola carga, sustituir un átomo de cloro-35 por uno de cloro-37 aumenta m/z en 2.

Para el conjunto A:

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

Por tanto, la especie A es el **monocloruro de yodo**, ICl , ICl .

El conjunto B tiene siete miembros, lo que concuerda con seis átomos de cloro que contienen 0, 1, ..., 6 átomos de cloro-37. Su masa más baja cumple

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

por lo que la especie B es el **hexacloruro de diyodo**, I_2Cl_6 , el dímero del triclорuro de yodo. En general,

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

Las asignaciones solicitadas son:

m/z	Composición isotópica del ion molecular	Un SMILES formal del catión radical localizado
162	$[^{127}\text{I} \ ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][35Cl]</chem>
164	$[^{127}\text{I} \ ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][37Cl]</chem>
466	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{35}\text{Cl}_5 \ ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([35Cl])([35Cl])[35Cl+][127I-]([35Cl])([37Cl])[35Cl+]</chem>
476	$[^{127}\text{I}_2 \ ^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]</chem>

El pico 466 no permite establecer qué posición del cloro contiene cloro-37; el SMILES selecciona una ubicación representativa.

Para el dibujo estructural solicitado, describa el dímero neutro precursor de la siguiente manera:

- Dibuje un anillo plano de cuatro miembros con átomos de yodo y de cloro puente alternados: yodo-cloro-yodo-cloro.
- Una dos átomos de cloro terminales adicionales a cada átomo de yodo, fuera del anillo.
- Por tanto, cada átomo de yodo tiene cuatro vecinos de cloro en una disposición aproximadamente plana cuadrada.
- Sítue **dos pares no enlazantes en cada átomo de yodo**, uno por encima y otro por debajo del plano molecular. Esta es una disposición AX_4E_2 .
- Etiquete ambos átomos de yodo como ^{127}I y los seis átomos de cloro como ^{37}Cl .

Un SMILES de Lewis con separación de cargas para esta especie neutra precursora más pesada es:

[127I-]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]

Las cargas formales de esta representación dan cuenta de los enlaces puente; no son estados de oxidación. El yodo tiene un estado de oxidación de +3.

El ion molecular observado tiene un electrón menos que su especie neutra precursora. En la representación localizada del ion anterior, un átomo de yodo conserva dos pares no enlazantes, mientras que el otro tiene un par no enlazante y un electrón desapareado. Los datos de masas no determinan la distribución real de la carga ni del espín del ion.

5.6

El estado de oxidación más alto del azufre es +6, por lo que el producto es el **sulfato**, SO_4^{2-} , $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

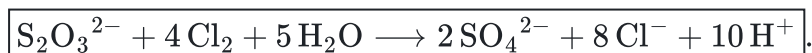
La semirreacción de oxidación es



El cloro se reduce según



Al sumar se obtiene



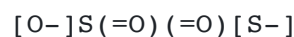
Aquí, el cloro es ClCl , el agua es O , el cloruro es $[\text{Cl}-]$ y el ion hidrógeno es $[\text{H}+]$. Los iones sodio son espectadores.

5.7

El ion tiosulfato contiene

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

electrones de valencia. Una forma contribuyente de Lewis adecuada tiene el SMILES:



Describa el dibujo con precisión de la siguiente manera:

- Sitúe un átomo de azufre en el centro, unido a tres átomos de oxígeno y a un átomo de azufre terminal.
- Dibuje dos enlaces dobles azufre–oxígeno, un enlace simple azufre–oxígeno y un enlace simple azufre–azufre.
- Coloque dos pares no enlazantes en cada oxígeno unido mediante un enlace doble.
- Coloque tres pares no enlazantes y una carga formal de -1 en el oxígeno unido mediante un enlace simple.
- Coloque tres pares no enlazantes y una carga formal de -1 en el azufre terminal.
- El azufre central no tiene pares no enlazantes. Encierre la estructura entre corchetes con una carga total de $2-$.

Hay tres formas contribuyentes equivalentes que difieren en qué oxígeno presenta el enlace simple y la carga negativa. Las cuatro direcciones de enlace alrededor del azufre central son aproximadamente tetraédricas.

Para determinar los estados de oxidación, asigne al oxígeno los electrones de enlace azufre–oxígeno y divida por igual el par de enlace azufre–azufre. Esto da

$$\boxed{\text{S central: } +5, \quad \text{S terminal: } -1}.$$

Como comprobación,

$$(+5) + (-1) + 3(-2) = -2.$$

Rodee con un círculo el átomo de azufre terminal, que está unido únicamente al azufre central.

5.8

El dióxido de cloro, ClO_2 , $\text{O}=[\text{Cl}]=\text{O}$, es un radical con el cloro en el estado de oxidación $+4$. En medio alcalino se desproporciona para dar cloro en los estados de oxidación $+3$ y $+5$:

Producto	Estado de oxidación del cloro	SMILES
Clorito de sodio, NaClO_2	$+3$	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{Cl}=\text{O}$
Clorato de sodio, NaClO_3	$+5$	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{Cl}(\text{=O})=\text{O}$

El hidróxido de sodio tiene el SMILES de unidad fórmula iónica $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Un átomo de cloro gana un electrón mientras otro pierde un electrón, dando cantidades iguales de los dos productos:



Por tanto, X e Y son clorito de sodio y clorato de sodio. No es posible determinar el orden de sus etiquetas, porque el esquema al que hace referencia el problema no está impreso.

5.9

Con hidróxido de sodio frío y diluido, el cloro se desproporciona en cloruro e hipoclorito:



Los productos son **cloruro de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, e **hipoclorito de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{Cl}$. El hipoclorito proporciona la acción blanqueadora.

5.10

En el cloruro, Cl^- , el cloro tiene un estado de oxidación de -1 .

Para el ion hipoclorito, ClO^- , $[\text{O}^-] \text{Cl}$, sea x el estado de oxidación del cloro:

$$x + (-2) = -1 \quad \implies \quad x = +1.$$

Por tanto, la mezcla preparada en 5.9 contiene cloro en los estados de oxidación

$$\boxed{-1 \text{ y } +1}.$$

El propio componente activo, el hipoclorito, contiene cloro únicamente en el estado de oxidación $+1$.

5.11

En la estructura del cloruro de sodio, los aniones forman una red fcc. Su separación mínima se encuentra a lo largo de la diagonal de una cara y es igual a $a/\sqrt{2}$.

Cuando los aniones vecinos se tocan,

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2} r_-.$$

Una reducción adicional del radio del catión no puede reducir el parámetro de red en este modelo de esferas rígidas, porque los aniones ya están en contacto. Con r_- fijo, las dimensiones de la red —y, por tanto, la energía representada esquemáticamente— se hacen constantes.

Por tanto, marque una X en la **casilla (b): contacto anión-anión a lo largo de la diagonal de una cara**.

Como referencia, el contacto simultáneo catión-anión requiere

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2} r_-,$$

lo que da la conocida relación límite $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$.

5.12

Los tres candidatos son el bromuro de litio ($[\text{Li}^+] \cdot [\text{Br}^-]$), el bromuro de sodio ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$) y el bromuro de rubidio ($[\text{Rb}^+] \cdot [\text{Br}^-]$).

Las relaciones de radios proporcionadas son

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

respectivamente. La relación límite geométrica para el cloruro de cesio con número de coordinación ocho, $[\text{Cs}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, es aproximadamente 0.732, como se deduce a continuación.

El bromuro de rubidio se encuentra cerca de este valor, donde las dos disposiciones pueden competir. Por tanto, es el candidato más probable en el modelo proporcionado:



Esta es una predicción comparativa; el modelo de la relación de radios, por sí solo, no determina todas las posibles transiciones de fase a alta presión.

5.13

En la estructura del cloruro de cesio, sitúe los aniones en los vértices del cubo y el catión en su centro.

El contacto catión-anión a lo largo de la diagonal del cubo da

$$\sqrt{3} a = 2(r_+ + r_-).$$

La red deja de contraerse cuando los aniones de vértices adyacentes se tocan a lo largo de una arista:

$$a = 2r_-.$$

Combinando,

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

por lo que

$$\boxed{\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732}.$$

Por debajo de esta relación, los aniones de tamaño fijo impiden una mayor contracción de la estructura idealizada.

5.14

El cloruro de potasio tiene el SMILES de unidad fórmula iónica $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Como $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, la reflexión pertenece a la familia $\{200\}$ y

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

La difracción de Bragg de primer orden satisface

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

Por tanto,

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

Utilizando literalmente la longitud de onda impresa:

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

La longitud de onda indicada parece contener un error de unidades: la radiación CuK α corresponde aproximadamente a $154 \text{ pm} = 0.154 \text{ nm}$, lo que da un parámetro de red de escala atómica:

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

A continuación se mantienen ambas interpretaciones.

5.15

Sitúe un ion potasio, K^+ , $[\text{K}^+]$, en el origen. En la estructura de tipo sal gema:

- Sus primeros vecinos son seis iones cloruro a una distancia $a/2$.
- Sus segundos vecinos se encuentran en las permutaciones de $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$. Hay $3 \times 4 = 12$, todos ellos iones potasio.
- Sus terceros vecinos se encuentran en $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$. Hay $2^3 = 8$, todos ellos iones cloruro.

Por tanto,

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

y

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

Utilizando la longitud de onda que aparentemente se pretendía indicar, los valores de la hoja de respuestas son:

2 nd : número	Signo de la carga	Distancia (pm)	3 rd : número	Signo de la carga	Distancia (pm)
12	+	444	8	—	544

Las distancias sin redondear son 443.910 pm y 543.677 pm .

Si se utiliza literalmente la longitud de onda impresa 154 nm , las distancias correspondientes son, en cambio,

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

El número de vecinos y los signos de las cargas no cambian.

5.16

El ángulo de difracción mínimo corresponde al mayor espaciado interplanar permitido y, por tanto, al menor valor no nulo permitido de $h^2 + k^2 + l^2$.

Los índices (100) y (110) tienen paridad mixta y están prohibidos por la regla para estructuras fcc proporcionada. La primera familia permitida es $\{111\}$, para la cual

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Por tanto,

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2a}.$$

Utilizando $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$ de 5.14,

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

Así,

$$\boxed{\theta_{\min} = 12.3^\circ}.$$

El problema de las unidades de la longitud de onda no afecta a este ángulo, porque depende de la relación λ/a .

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Química orgánica de las especias de la India



Los rizomas del jengibre (*Zingiber officinale*) son bien conocidos por sus propiedades medicinales y aromatizantes. En el Ayurveda (el sistema tradicional de medicina de la India) se utilizan distintas formulaciones de jengibre para tratar problemas gastrointestinales, el resfriado común y otras dolencias. Varios compuestos son responsables del sabor picante del jengibre. Muchos son

compuestos aromáticos sustituidos sencillos con distintas cadenas laterales. Tres de ellos, la zingerona, el (+)[6] gingerol (en adelante denominado simplemente gingerol) y el shogaol, son especialmente importantes.

Zingerona: $C_{11}H_{14}O_3$

Gingerol: $C_{17}H_{24}O_4$

Shogaol: $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 La zingerona da resultados positivos en los ensayos con $FeCl_3$ y 2,4-DNP (2,4-dinitrofenilhidrazina). No reacciona con el reactivo de Tollens. Por tanto, la zingerona contiene los siguientes grupos funcionales: (Marque con una X las casillas correctas.)

(a) hidroxilo alcohólico	☐	(e) éster	☐
(b) carbonilo aldehídico	☐	(f) alcoxilo	☐
(c) carbonilo cetónico	☐	(g) insaturación	☐
(d) hidroxilo fenólico	☐		

Los datos obtenidos del espectro de RMN de ^1H de la zingerona se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 2 se proporciona otra información pertinente.

Tabla 1: Datos espectrales de RMN de ^1H de la zingerona

Desplazamientos químicos (δ)	Multiplicidad	Intensidad relativa
2.04	singlete	3
2.69, 2.71	dos tripletes (muy próximos) de igual intensidad	4
3.81	singlete	3
5.90	singlete ancho (intercambiable con D_2O)	1
6.4 – 6.8	dos dobletes con desplazamientos químicos similares y un singlete	3

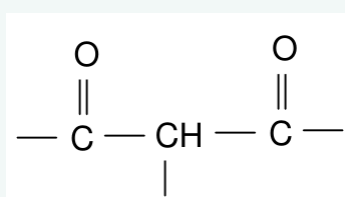
*) Por claridad, algunos datos se han modificado ligeramente.)

Tabla 2: Desplazamientos químicos (δ) aproximados de ^1H y constantes de acoplamiento espín-espín (J) de algunos protones

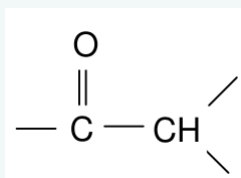
Desplazamientos químicos de ^1H

alquilo - H	0.9 - 1.5	[S1]	3.4 - 3.6
[S2]	2.0 - 2.7	[S3]	4.0 - 7.0
[S4]	2.3 - 2.9	[S5]	6.0 - 8.0
[S6]	3.3 - 3.9	[S7]	4.0 - 11.0

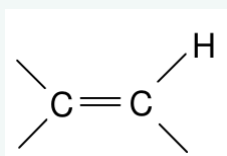
[S1]



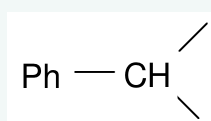
[S2]



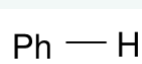
[S3]



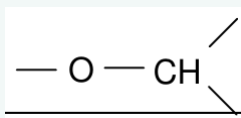
[S4]



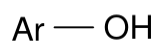
[S5]



[S6]



[S7]



Constantes de acoplamiento espín-espín (J)

Alquenos	<i>cis</i>	5 – 14 Hz (habitualmente alrededor de 6 – 8 Hz)
	<i>trans</i>	11 – 19 Hz (habitualmente alrededor de 14 – 16 Hz)

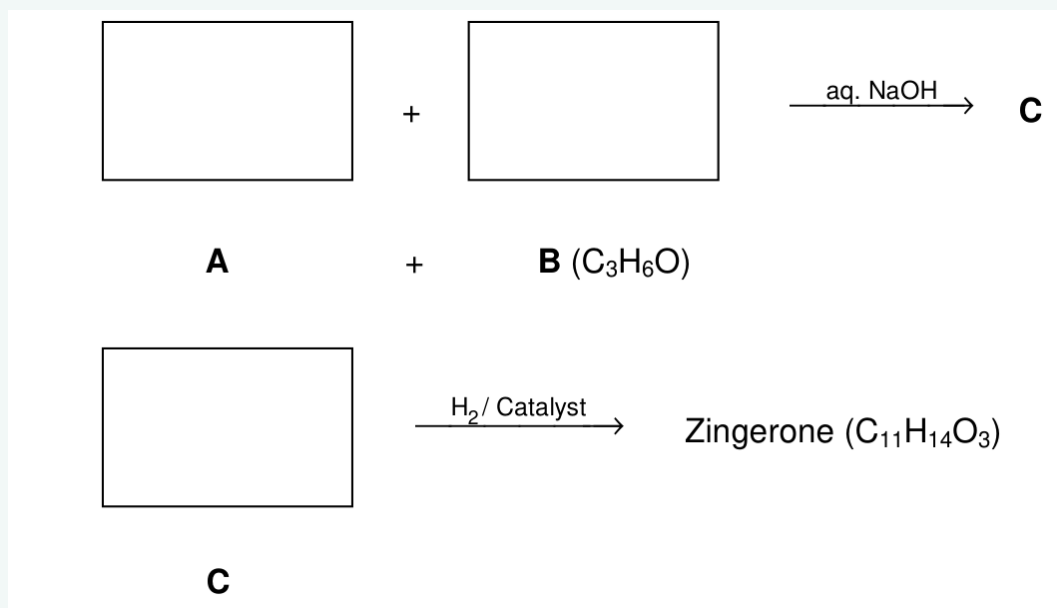
La bromación de la zingerona con agua de bromo da un único producto monobromado en el núcleo aromático. El espectro IR de la zingerona indica la presencia de un enlace de hidrógeno *intramolecular* débil. Este sigue presente incluso después de la reducción de Clemmensen (Zn—Hg/HCl) de la zingerona.

6.2 A partir de la información anterior, deduzca lo siguiente:

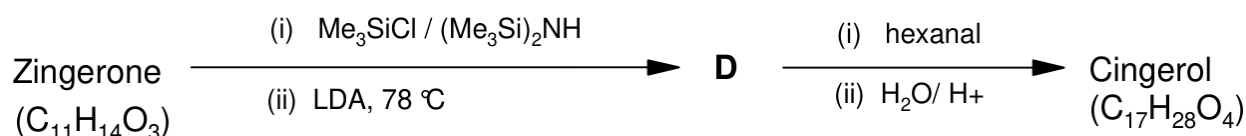
- la cadena lateral de la zingerona
- el sustituyente del anillo aromático
- las posiciones relativas de los sustituyentes en el anillo

6.3 Dibuje una estructura posible de la zingerona basándose en las deducciones anteriores.

6.4 Complete la siguiente secuencia de reacciones para la síntesis de zingerona.



6.5 La zingerona puede convertirse fácilmente en gingerol mediante la siguiente secuencia de reacciones:



Notas: (1) Se utiliza Me₃SiCl/(Me₃Si)₂NH para convertir OH en –OSiMe₃; el grupo –SiMe₃ puede eliminarse mediante hidrólisis ácida.

(2) LDA es diisopropilamina de litio, una base fuerte, con gran impedimento estérico y no nucleófila.

i) Dibuje la estructura de **D**.

ii) Dibuje la estructura del gingerol.

iii) Complete la proyección de Fischer del enantiómero *R* del gingerol.

iv) En la secuencia de reacciones anterior (6.5) se obtiene aproximadamente un 2 – 3 % de otro isómero constitucional (**E**) del gingerol. Dibuje la estructura probable de **E**.

v) ¿Se formará el compuesto **E** como

(a) un par de enantiómeros? ☐

(b) una mezcla de diastereómeros? ☐

(c) una mezcla de un par de enantiómeros y un isómero meso? ☐

(Marque con una X la casilla correcta.)

vi) El gingerol (C₁₇H₂₆O₄), al calentarse con un ácido suave (como KHSO₄), da shogaol (C₁₇H₂₄O₃). Dibuje la estructura del shogaol.

6.6 La cúrcuma (*Curcuma longa*) es una especia utilizada habitualmente en la cocina de la India. También se utiliza en formulaciones medicinales ayurvédicas. La curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$), un componente activo de la cúrcuma, está relacionada estructuralmente con el gingerol. Presenta tautomería ceto-enólica. La curcumina es responsable del color amarillo de la cúrcuma y, probablemente, también de su sabor picante.

El espectro de RMN de ^1H de la forma cetónica de la curcumina muestra una señal aromática similar a la del gingerol. También muestra un singlete alrededor de δ 3.5 (2H) y dos dobletes (2H cada uno) en la región δ 6 – 7 con $J = 16$ Hz. Puede sintetizarse por condensación de DOS moles de **A** (véase 6.4) con un mol de pentano-2,4-diona.

i) Dibuje la estructura estereoquímica de la curcumina.

ii) Dibuje la estructura de la forma enólica de la curcumina.

iii) La curcumina es de color amarillo porque tiene

- (a) un anillo fenilo ☐
- (b) un grupo carbonilo ☐
- (c) una conjugación extendida ☐
- (d) un grupo hidroxilo ☐

(Marque con una X la casilla correcta.)

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En lo sucesivo, Ar representa el **grupo 4-hidroxi-3-metoxifenilo**, cuyo fragmento SMILES es [*]c1cc(OC)c(O)cc1. El comodín indica el enlace con la cadena lateral.

- **6.1:** Marque **(c) carbonilo cetónico** y **(d) hidroxilo fenólico**.
- **6.2(i):** Una **cadena lateral 3-oxobutilo**, $-CH_2CH_2COCH_3$; fragmento SMILES [*]CCC(=O)C.
- **6.2(ii):** Un **grupo metoxi**, fragmento SMILES [*]OC, además del **hidroxilo fenólico** ya establecido, fragmento SMILES [*]O.
- **6.2(iii):** Tomando como C1 del anillo el punto de unión de la cadena lateral, sitúe el metoxi en C3 y el hidroxilo en C4. Así, el hidroxilo y el metoxi están en **orto**, el hidroxilo y la cadena lateral en **para**, y el metoxi y la cadena lateral en **meta**.
- **6.3: Zingerona**, 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butan-2-ona:

$$ArCH_2CH_2COCH_3$$

SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.
- **6.4 — A: Vainillina**, 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído.

SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — B: Acetona**, propan-2-ona.

SMILES: CC(=O)C.

- **6.4 — C: Deshidrozingeron**a, representada como el producto de condensación habitual *E*, (3*E*)-4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)but-3-en-2-ona.

SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.5(i): D es el enolato de litio de la O-trimetilsililzingeron**a formado por el lado del **metilo**. El oxígeno fenólico está protegido y el grupo metilo terminal se ha convertido en el metileno terminal del enolato.

SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+].

- **6.5(ii): [6]-Gingerol**, 5-hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)decan-3-ona:



SMILES, sin especificar la configuración: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

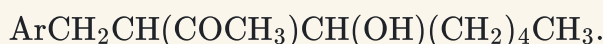
Su fórmula correcta es $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$. La síntesis quirál indicada da un racemato.

- **6.5(iii): (5*R*)-[6]-Gingerol**.

SMILES: CCCCC[C@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

En una proyección de Fischer con $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ por encima y $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ por debajo del estereocentro, sitúe **H a la izquierda y OH a la derecha**.

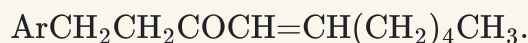
- **6.5(iv): E**, 3-(4-hidroxi-3-metoxibencil)-4-hidroxinonan-2-ona:



SMILES, sin especificar las configuraciones: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC.

- **6.5(v): Marque (b), una mezcla de diastereómeros**. Hay dos pares de enantiómeros y ninguna forma meso.

- **6.5(vi): [6]-Shogaol**, 1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)dec-4-en-3-ona:



La forma *4E*, que se espera como mayoritaria, tiene el SMILES

CCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

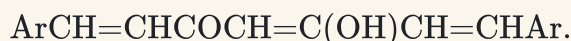
- **6.6(i): Curcumina dicetónica**, (1*E*,6*E*)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)hepta-1,6-dieno-3,5-diona:



con ambos dobles enlaces externos *E*.

SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

- **6.6(ii): El tautómero enólico de la curcumina con enlace de hidrógeno**, (1*E*,4*Z*,6*E*)-5-hidroxi-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)hepta-1,4,6-trien-3-ona:



SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

Orienta el OH enólico hacia el oxígeno carbonílico restante para formar un enlace de hidrógeno intramolecular.

- **6.6(iii): Marque (c), una conjugación extendida**.

Solución

6.1 — Ensayos de grupos funcionales

El cloruro de hierro(III), $[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, da el resultado positivo característico de un grupo hidroxilo fenólico.

La 2,4-dinitrofenilhidrazina, $\text{NNc1ccc}([N^+](=O)[O^-])\text{cc1}[N^+](=O)[O^-]$, detecta un carbonilo de aldehído o de cetona. El resultado negativo del ensayo de Tollens excluye la alternativa del aldehído en la interpretación prevista. Por tanto, el carbonilo es cetónico.

El ion activo de Tollens es la **diaminoplatá(I)**, $[\text{NH}_3]^- \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{NH}_3]$; su geometría de coordinación es lineal.

En consecuencia, las casillas justificadas por estos ensayos son **(c)** y **(d)**. El grupo metoxi se establece mediante los datos de RMN posteriores.

6.2 — Cadena lateral, sustituyentes y sus posiciones relativas

Para la zingerona, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, el grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

Un anillo de benceno aporta cuatro grados de insaturación y la cetona aporta el quinto. Por tanto, la cadena lateral no requiere ningún doble enlace carbono-carbono ni anillo adicional.

Las asignaciones de RMN son:

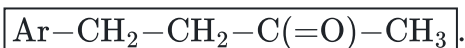
δ , ppm	Integral	Asignación y deducción
2.04	3	Un metilo unido directamente a un carbonilo, $-\text{COCH}_3$. Es un singlete porque no hay ningún protón en el carbono carbonílico adyacente.
2.69, 2.71	4	Dos grupos metileno adyacentes, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, cada uno de los cuales aparece aproximadamente como un triplete. Uno es bencílico y el otro es adyacente a la cetona.
3.81	3	Un grupo metoxi, $-\text{OCH}_3$.
5.90	1	El protón intercambiable del OH fenólico.
6.4– 6.8	3	Tres protones aromáticos: dos protones adyacentes y un protón prácticamente aislado en el espectro simplificado.

El número de protones obtenido por integración es

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

en concordancia con la fórmula molecular.

6.2(i). El metilo del acetilo y los dos grupos metileno acoplados requieren

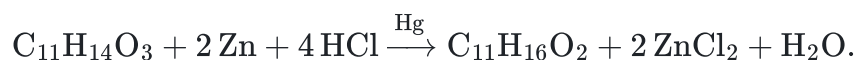


Las dos resonancias de los metilenos, muy próximas entre sí, no pueden asignarse individualmente a las posiciones bencílica y adyacente al carbonilo únicamente a partir de los desplazamientos proporcionados.

6.2(ii). El singlete de 3H a $\delta 3.81$ identifica el metoxi. Junto con el OH fenólico y la cadena lateral, esto da tres sustituyentes en el anillo aromático.

6.2(iii). El enlace de hidrógeno intramolecular persiste tras eliminar el oxígeno cetónico mediante la reducción de Clemmensen. Por tanto, su aceptor debe ser el oxígeno del metoxi. Los grupos hidroxilo y metoxi deben ser adyacentes, lo que permite que el OH fenólico se oriente hacia el oxígeno del éter.

Para completar la información, el compuesto reducido es el **4-butil-2-metoxifenol**, CCCCc1cc(OC)c(O)cc1. Una representación ajustada de la reducción de Clemmensen es

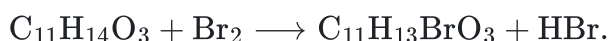


El patrón de RMN aromático y el resultado de la bromación completan la asignación. El OH fenólico dirige fuertemente la bromación hacia sus posiciones orto y para. Para que solo quede disponible una de esas posiciones:

- una posición orto está ocupada por el metoxi;
- la posición para está ocupada por la cadena lateral;
- la otra posición orto queda disponible para la bromación.

Si se numera como C1 el carbono unido a la cadena lateral, el metoxi está, por tanto, en C3, el hidroxilo en C4 y la bromación tiene lugar en C5.

El producto, **4-(3-bromo-4-hidroxi-5-metoxifenil)butan-2-ona**, tiene el SMILES CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)c(Br)c1. Su formación se expresa mediante la ecuación ajustada



En la numeración original del anillo, H5 y H6 dan los dos dobletes aromáticos principales, mientras que H2 da el singlete aproximado. Los pequeños acoplamientos a mayor distancia se omiten en los datos simplificados.

6.3 — Zingerona

Todos los datos concuerdan con



donde Ar es 4-hidroxi-3-metoxifenilo.

Para dibujarla, una una cadena de cuatro carbonos al C1 del anillo en el orden metileno–metileno–carbono carbonílico–metilo, sitúe el metoxi en C3 del anillo y el hidroxilo en C4 del anillo. Esta es la zingerona, cuyo nombre y SMILES se indican en las Respuestas.

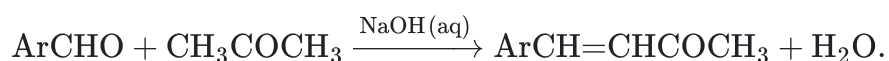
6.4 — Síntesis de zingerona

La hidrogenación final sugiere que **C** es la enona conjugada correspondiente:



La desconexión de su doble enlace carbono–carbono recién formado da el aldehído **vainillina, A**, y la cetona **acetona, B**.

La ecuación ajustada de la condensación aldólica es

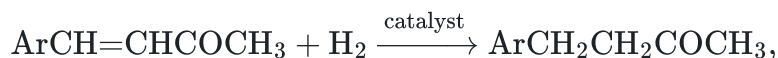


En fórmulas moleculares,

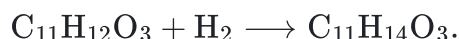


El hidróxido genera una pequeña concentración de equilibrio del enolato de acetona. Su carbono ataca al carbono carbonílico del aldehído, mientras que los electrones π del aldehído se desplazan hacia el oxígeno. La transferencia de un protón da una β -hidroxicetona y la eliminación de agua produce la enona conjugada **C**, la deshidrozingeronona.

La hidrogenación selectiva del doble enlace carbono-carbono da entonces zingerona:



o bien



La enona **E** es el producto de condensación habitualmente favorecido; cualquiera de las dos geometrías del alqueno daría el mismo producto saturado tras la hidrogenación.

6.5(i) — Formación y estructura de D

Primero debe protegerse el OH fenólico para que no consuma la base fuerte.

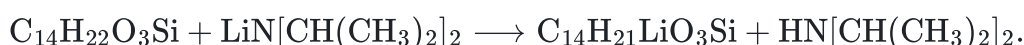
Los reactivos pertinentes y el intermedio protegido son:

Nombre	SMILES
Clorotrimetilsilano	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
Hexametildisilazano	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
O-Trimetilsililzingerona	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
Diisopropilamida de litio, LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
Diisopropilamina	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

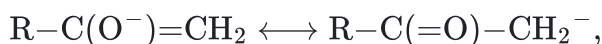
Una representación neta ajustada de la protección con hexametildisilazano es



La base voluminosa abstrae preferentemente un protón del grupo metilo terminal menos impedido en las condiciones previstas para la formación del enolato cinético. La desprotonación es



Así, **D** se representa mediante las formas de resonancia



con un contraión de litio, donde R es el resto aromático-etilo protegido.

Para dibujar D, conserve el grupo metoxi aromático, sustituya el OH fenólico por $-\text{OSiMe}_3$ y sustituya la unidad terminal $-\text{COCH}_3$ por $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$, acompañada de Li^+ .

Su SMILES en las Respuestas especifica el par iónico formal. El problema no especifica la coordinación ni la agregación del litio.

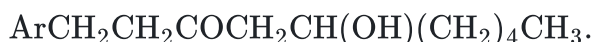
La temperatura habitual para esta enolización cinética es -78°C ; el esquema proporcionado indica 78°C .

6.5(ii) — Formación y estructura del gingerol

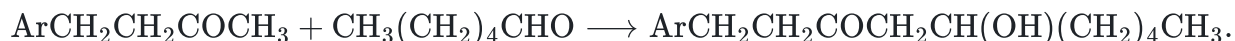
El **hexanal**, CCCCCC=O, aporta un carbono aldehídico que lleva un sustituyente pentilo.

El carbono terminal de D ataca al carbono carbonílico del hexanal. El carbonilo del aldehído se convierte en un alcóxido; el tratamiento final ácido lo protona y elimina el grupo protector trimetilsililo fenólico.

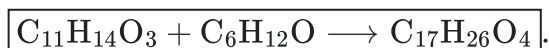
El esqueleto carbonado resultante es



La reacción neta del esqueleto carbonado es una adición aldólica:

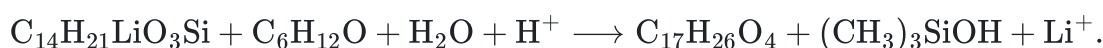


Por tanto,



Esto establece la fórmula correcta del gingerol independientemente de las fórmulas impresas contradictorias.

Incluyendo el contraión de litio y la hidrólisis del grupo sililo, una ecuación neta ajustada del tratamiento final es



El producto que contiene silicio es el **trimetilsilanol**, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{O}$.

En este producto mayoritario se forma un único estereocentro. Como los materiales de partida y los reactivos son aquirales, la síntesis da cantidades iguales de los dos enantiómeros, a menos que se añada una resolución o una etapa asimétrica. El signo (+) de la introducción, por sí solo, no establece una configuración *R* o *S*.

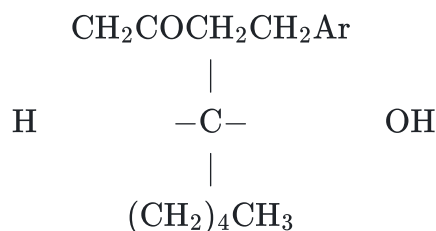
6.5(iii) — Proyección de Fischer del enantiómero R

En el C5 del gingerol, las prioridades CIP son



Las dos cadenas carbonadas empatan inicialmente: cada una comienza con un carbono de metileno. En la siguiente comparación, el carbono carbonílico tiene la lista efectiva de átomos unidos (O, O, C), que tiene mayor prioridad que la lista de la cadena alquílica (C, H, H).

Una proyección de Fischer adecuada es

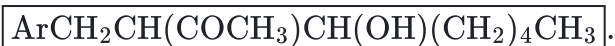


Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los enlaces verticales se alejan de él. Aquí, el grupo de menor prioridad, H, apunta hacia el observador, por lo que se invierte el sentido aparente de la secuencia $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$, dando *R*.

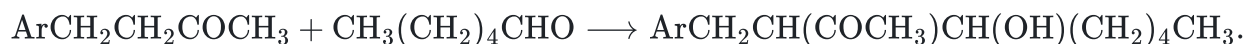
El SMILES estereoquímico correspondiente es CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

6.5(iv) — Constitución del producto minoritario E

La zingerona también tiene un metileno enolizable al otro lado de su carbonilo. La desprotonación minoritaria en esa posición, seguida de la adición al hexanal, da



La adición neta ajustada es



Se trata de la **3-(4-hidroxi-3-metoxibencil)-4-hidroxinonan-2-ona**, E. Tiene la misma fórmula molecular, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$, que el gingerol, pero distinta conectividad.

6.5(v) — Estereoisómeros de E

E tiene dos centros estereogénicos, C3 y C4 de su cadena principal de nonan-2-ona. No hay ninguna simetría interna que pueda dar lugar a una forma meso.

Las cuatro configuraciones y sus SMILES explícitos son:

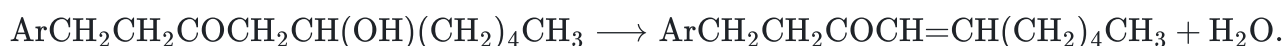
Estereoisómero de E	SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

Los dos primeros forman un par de enantiómeros y los dos últimos forman otro. Los miembros pertenecientes a pares distintos son diastereómeros. Las cantidades relativas de los dos pares no tienen por qué ser iguales.

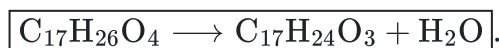
Por tanto, la respuesta correcta es **(b), una mezcla de diastereómeros**.

6.5(vi) — Deshidratación a shogaol

El gingerol es una β-hidroxicetona. La deshidratación catalizada por ácido elimina el hidroxilo de C5 y un hidrógeno de C4, produciendo un doble enlace carbono-carbono conjugado con la cetona:



La ecuación molecular es



El producto es el **[6]-shogaol**. Dibuje el doble enlace entre C4 y C5 de la cadena lateral, inmediatamente junto al carbonilo de C3.

Se espera que la enona *E*, con menor impedimento estérico, sea el producto favorecido. Los datos proporcionados establecen la posición del alqueno conjugado, pero no miden de forma independiente su geometría.

6.6(i) — Estructura y estereoquímica de la curcumina dicetónica

La **pentano-2,4-diona**, también llamada acetilacetona, tiene el SMILES CC(=O)CC(C)=O.

La condensación de sus dos grupos metilo terminales con dos moléculas de vainillina da



El balance molecular es



La estructura explica los datos de RMN:

- Los dos anillos aromáticos sustituidos idénticos dan conjuntos equivalentes de señales aromáticas semejantes a las del gingerol.
- El grupo central $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ da un singlete de 2H alrededor de $\delta 3.5$, en concordancia con el intervalo proporcionado de $3.4-3.6$ para un carbono situado entre dos grupos carbonilo.
- La simetría molecular hace que los cuatro protones vinílicos aparezcan como dos conjuntos de dos, dando dos dobletes de 2H .
- $J = 16 \text{ Hz}$ se encuentra en el intervalo trans proporcionado y supera el intervalo cis proporcionado. Por tanto, ambos dobles enlaces externos son E .

Su grado de insaturación también concuerda:

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

Estos corresponden a ocho de los dos anillos de benceno, dos de los carbonilos y dos de los dobles enlaces carbono-carbono adicionales.

6.6(ii) — Forma enólica

La enolización de un carbonilo utilizando un hidrógeno del metileno central da



La fórmula molecular sigue siendo $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. La transferencia de protones catalizada por ácido o por base transforma un carbonilo en un OH enólico a la vez que forma el doble enlace carbono-carbono central.

Dibuje el OH enólico y el oxígeno carbonílico restante en el mismo lado del esqueleto central. La disposición central Z favorable permite un enlace de hidrógeno $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ que cierra un pseudoanillo de seis miembros. Los dos dobles enlaces externos conservan sus configuraciones E .

El SMILES indicado en las Respuestas codifica $1E, 4Z, 6E$. No codifica por sí mismo el enlace de hidrógeno ni la conformación aproximadamente plana que favorece la conjugación.

6.6(iii) — Origen del color amarillo

La opción correcta es **(c), conjugación extendida**.

Los anillos aromáticos, los enlaces de alqueno y los grupos carbonilo/enol forman sistemas conjugados extendidos. En el tautómero enólico, la conjugación se extiende de forma continua a través de la cadena central. Esto reduce la energía de excitación electrónica lo suficiente para que la absorción alcance la región visible; la absorción hacia la zona violeta-azul del espectro da el color amarillo observado.

Para completar la información, las especies pequeñas utilizadas en las ecuaciones anteriores tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	SMILES
Agua	O
Dihidrógeno	[H][H]
Hidróxido de sodio	[Na+].[OH-]
Bromo	BrBr
Bromuro de hidrógeno	Br
Zinc	[Zn]

Especie	SMILES
Mercurio	[Hg]
Cloruro de hidrógeno	Cl
Cloruro de zinc	[Zn+2].[Cl-].[Cl-]
Amoníaco	N
Ion hidrógeno	[H+]
Ion litio	[Li+]
Hidrogenosulfato de potasio	[K+].[O-]S(=O)(=O)O

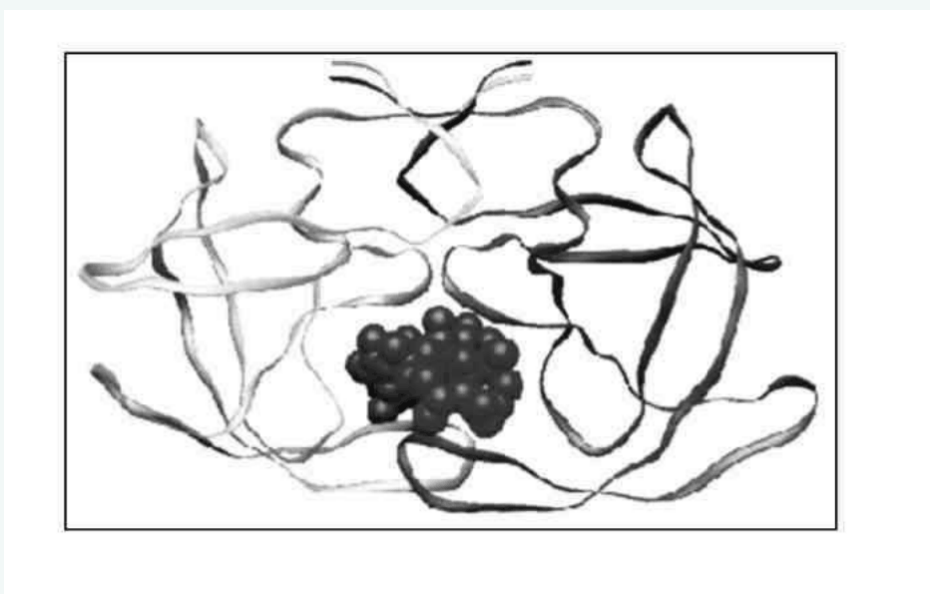
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Péptidos y proteínas

[En las tablas de aminoácidos, S1–S8 se refieren a las figuras de las estructuras reproducidas inmediatamente debajo de cada tabla.]

PROBLEMA 7

Péptidos y proteínas



Plegamiento de proteínas

Se sabe que las proteínas (polipéptidos) adoptan diversas conformaciones de la cadena principal. En una de ellas, la cadena principal presenta una disposición casi completamente extendida (como en una lámina β paralela o antiparalela), y en otra presenta una disposición completamente plegada (como en una hélice α).

7.1 La distancia entre los extremos de un hexapéptido cuando se encuentra en una conformación completamente extendida es aproximadamente:

- (a) 10 Å ☐
- (b) 15 Å ☐
- (c) 20 Å ☐
- (d) 25 Å ☐

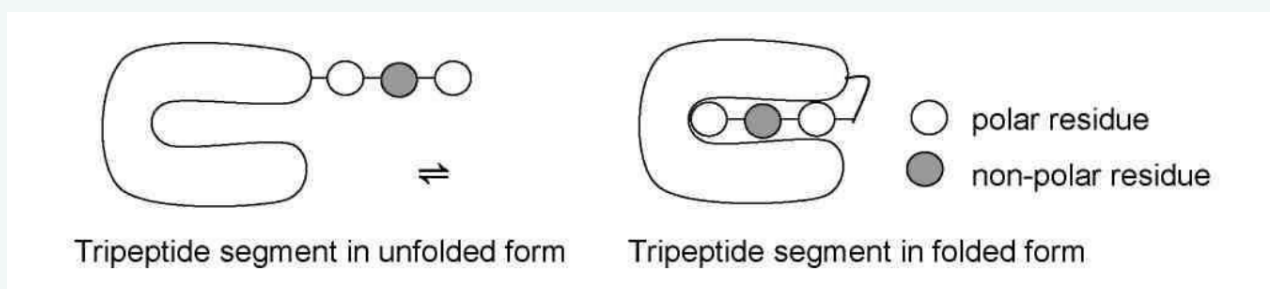
(Marque con una X la casilla correcta.)

7.2 Suponiendo que el siguiente hexapéptido adopta una conformación de hélice α , dibuje una flecha que conecte un átomo de oxígeno con un grupo amida NH con el que forme un enlace de hidrógeno.

7.3 Los siguientes hexapéptidos (**A** y **B**) presentan conformaciones contrastantes en agua a pH 7.0, especialmente cuando se fosforilan los grupos hidroxilo de sus serinas. **A** es moderadamente helicoidal y su hélice se refuerza al fosforilarse la serina. **B** es débilmente helicoidal y queda completamente desordenado al fosforilarse la serina. Dibuje flechas de conexión para indicar las interacciones entre los residuos responsables de este comportamiento diferente.

Considere el siguiente proceso de plegamiento/desplegamiento de un segmento tripeptídico en una proteína grande. La variación de energía libre (ΔG) dependerá de la interacción del tripéptido desplegado con el disolvente (agua) y con el resto de la proteína en el estado plegado (véase a continuación). Suponga que el tripéptido está formado por un residuo apolar (hidrófobo; sombreado) y dos residuos polares (hidrófilos; sin sombrear). Suponga las siguientes variaciones aproximadas de las energías libres de interacción:

- (a) un residuo apolar y el disolvente (agua): $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) un residuo apolar y el resto de la proteína: $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) un residuo polar y el disolvente (agua): $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) un residuo polar y el resto de la proteína: $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

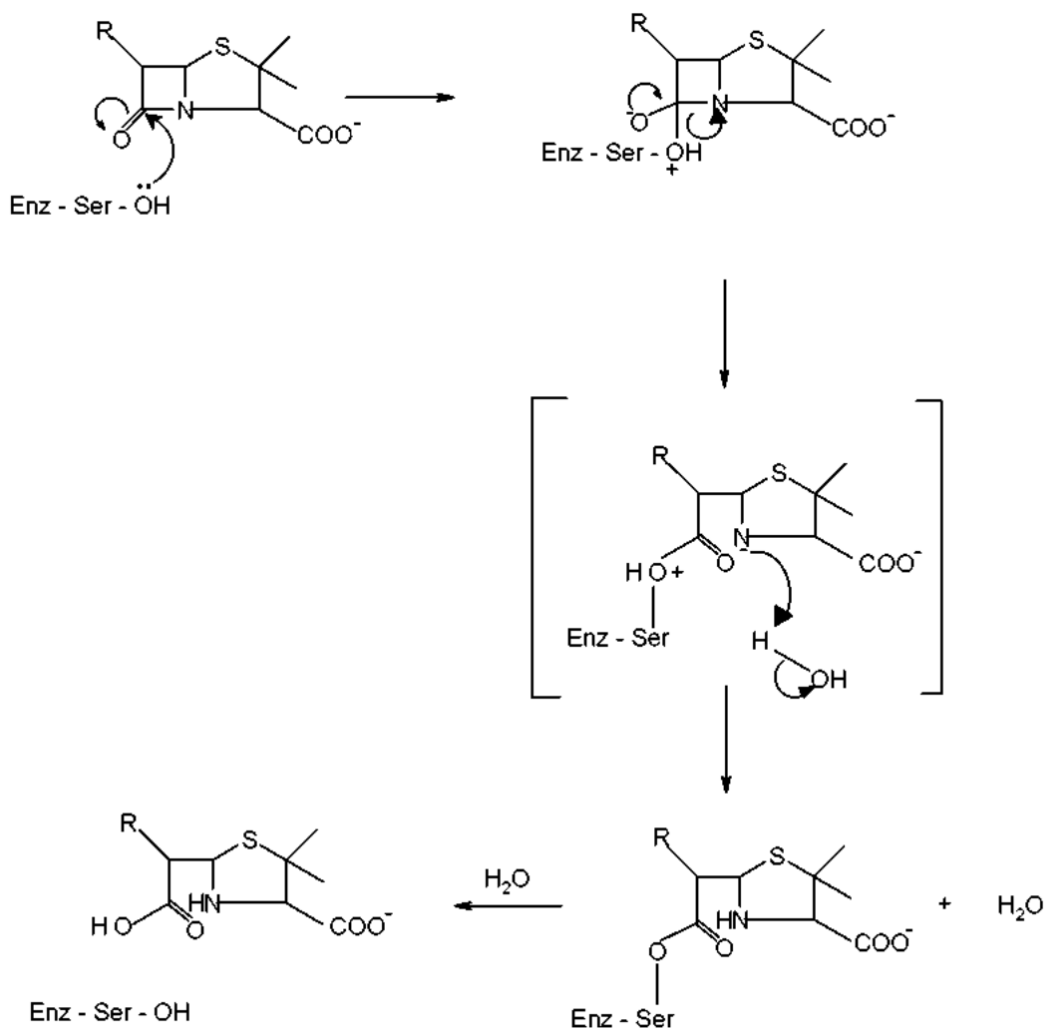


7.4 Calcule ΔG para el plegamiento del segmento tripeptídico.

7.5 Calcule ΔG para el plegamiento del segmento tripeptídico si los tres residuos son polares.

β -lactamasa y resistencia a los fármacos

Las penicilinas son fármacos eficaces para combatir las infecciones bacterianas. Sin embargo, a lo largo de los años ha surgido un fenómeno alarmante: la aparición de bacterias resistentes a los fármacos. La resistencia a la penicilina se debe a la secreción de una enzima denominada β -lactamasa (también conocida como penicilinasas), que inactiva la penicilina al abrir su anillo β -lactámico. El mecanismo de apertura de este anillo β -lactámico implica el ataque nucleófilo del grupo OH de la serina en el centro activo de la enzima, como se muestra a continuación.



Se intentó caracterizar la β -lactamasa de *Staphylococcus aureus*. Al tratar la enzima pura con un agente fosforilante marcado radiativamente [^{32}P], solo quedó marcada la serina del centro activo. El análisis reveló que esta serina {masa molecular = 105 unidades de masa (Da)} constituía el 0.35% en masa de la β -lactamasa.

7.6 Estime la masa molecular mínima de esta β -lactamasa.

7.7 El número aproximado de residuos de aminoácidos presentes en una proteína de este tamaño es:

- (a) 100 ☐
- (b) 150 ☐
- (c) 275 ☐
- (d) 375 ☐

[Marque con una X la casilla correcta.]

Para localizar su centro activo, se hidrolizó la β -lactamasa utilizando tripsina, una enzima específica. Así se obtuvo un hexapéptido P1 que contenía la serina del centro activo. El análisis de aminoácidos reveló los siguientes en proporciones equimolares: Glu, Leu, Lys, Met, Phe y Ser. El tratamiento de P1 con el reactivo de Edman (isotiocianato de fenilo) produjo el derivado de feniltiohidantoína (PTH) de la fenilalanina y un péptido P2.

El tratamiento de P1 con bromuro de cianógeno (CNBr) produjo un tetrapéptido ácido P3 y un dipéptido P4.

El tratamiento de P2 con 1-fluoro-2,4-dinitrobenceno, seguido de una hidrólisis completa, produjo N-2,4-dinitrofenil-Glu. P1, P2 y P3 contienen la serina del centro activo.

7.8 A partir de la información anterior, deduzca la secuencia de aminoácidos de P1, P2, P3 y P4.

7.9 Calcule la masa molecular de P3 en unidades de masa (Da) a partir de la información proporcionada en la tabla adjunta.

El centro activo de la β -lactamasa proporciona un microentorno singular que convierte el grupo OH de la serina catalítica en un nucleófilo extraordinariamente reactivo. La constante de velocidad de primer orden de la reacción catalizada por la β -lactamasa es 350 s^{-1} . Para la hidrólisis de la penicilina por el grupo OH de la serina libre (a 1 M) en disolución, la constante de velocidad de pseudo primer orden es 0.5 s^{-1} .

7.10 A partir de la información anterior, ¿cuál es la concentración efectiva de este nucleófilo en el centro activo de la enzima?

Una molécula que compita con la penicilina por la unión al centro activo de la β -lactamasa puede inhibir la enzima. A continuación se indican las constantes de disociación (K_D) del complejo inhibidor-lactamasa para tres inhibidores distintos:

Inhibidor	Constante de disociación (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 Indique cuál de estos inhibidores es el más eficaz para proteger la penicilina frente a la β -lactamasa. [Marque con una X la casilla correcta]

- A ☐
B ☐
C ☐

Se diseñó racionalmente un inhibidor de la β -lactamasa. Tras su unión al centro activo de la enzima, el ataque nucleófilo del grupo OH de la serina provocó la apertura de la porción β -lactámica del inhibidor y la eliminación de Br^- . Como resultado se genera un electrófilo reactivo que captura un residuo X del centro activo e inactiva la enzima.

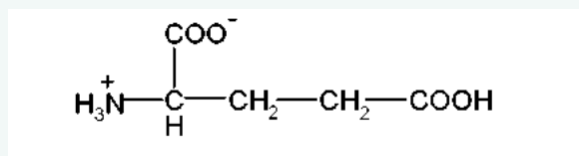
7.12 A partir de la información anterior, identifique el electrófilo (**A**) generado y el producto final (**B**) formado durante la inactivación de la enzima por el inhibidor mostrado.

Tabla

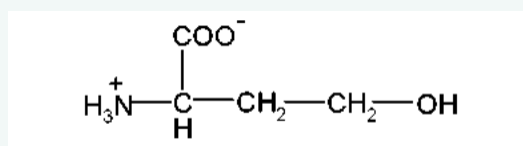
Aminoácido	Estructura	Masa molecular (Da)
Glu – Ácido glutámico	S1	147
Hms – Homoserina	S2	119
Leu – Leucina	S3	131
Met – Metionina	S4	149

Aminoácido	Estructura	Masa molecular (Da)
Lys – Lisina	S5	146
Phe – Fenilalanina	S6	165

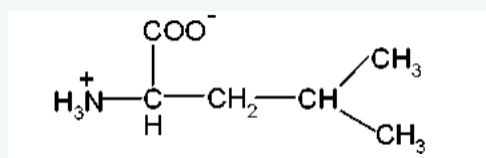
S1:



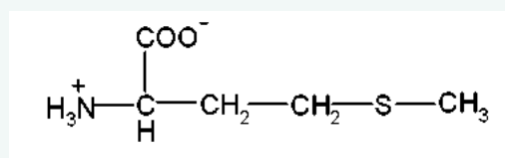
S2:



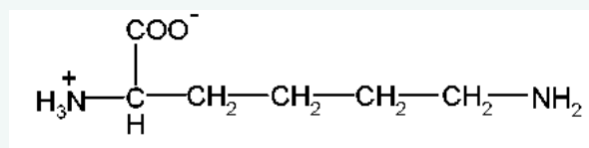
S3:



S4:



S5:



S6:

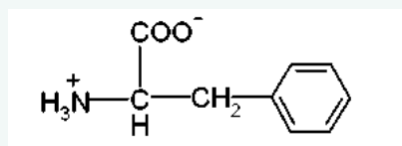
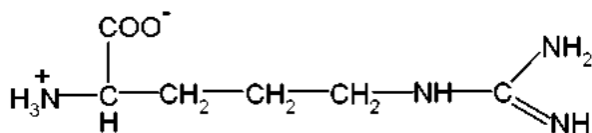


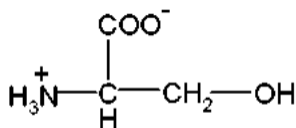
Tabla (continuación)

Aminoácido	Estructura	Masa molecular (Da)
Arg – Arginina	S7	174
Ser – Serina	S8	105

S7:



S8:



Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1: (c), aproximadamente 20 Å.**
- **7.2:** Conecte el oxígeno carbonílico del residuo i con el hidrógeno amídico del residuo $i + 4$. Para el hexapéptido: $1 \rightarrow 5$ y $2 \rightarrow 6$.
- **7.3:** La fosforilación introduce carga negativa. Las interacciones favorables entre el fosfato y los cationes pueden reforzar la hélice de A; las interacciones electrostáticas desfavorables pueden desestabilizar la hélice de B. **No es posible identificar los residuos concretos que interaccionan sin las secuencias que faltan.**
- **7.4:** $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.5:** $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.6:** $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$.
- **7.7: (c), aproximadamente 275 residuos.**
- **7.8:** Secuencias, escritas del extremo N al extremo C:
- **P1:** Phe–Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P2:** Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P3:** Phe–Glu–Ser–Hms, utilizando la forma de homoserina.
- **P4:** Leu–Lys.
- **7.9:** $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$ para la forma de homoserina indicada en la tabla.
- **7.10:** $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$.
- **7.11: C**, que tiene el menor K_D .
- **7.12: A** es el intermedio electrófilo derivado del inhibidor que se genera tras la apertura del anillo β -lactámico y la eliminación de bromuro; **B** es el producto de su captura covalente por el residuo X. **Sus estructuras específicas no pueden determinarse sin el dibujo del inhibidor que falta.**

Solución

7.1 — Longitud del hexapéptido extendido

Una cadena principal peptídica extendida aporta aproximadamente 3.3–3.5 Å a lo largo de la cadena por residuo. Por tanto, la longitud aproximada de seis residuos es

$$L \approx 6(3.3-3.5) \text{ Å} \approx 20-21 \text{ Å}.$$

La opción adecuada es, por tanto, **(c)**, 20 Å. Se trata de una longitud aproximada de la cadena, no de una distancia entre átomos terminales especificados con precisión.

7.2 — Enlaces de hidrógeno en una hélice α

Numere los residuos desde el extremo N hasta el extremo C. El enlace de hidrógeno característico de una hélice α conecta



Para seis residuos, los dos pares internos posibles son:

- El oxígeno carbonílico del residuo **1** con el hidrógeno amídico del residuo **5**.
- El oxígeno carbonílico del residuo **2** con el hidrógeno amídico del residuo **6**.

En la estructura de la hoja de respuestas, dibuje las flechas de conexión entre esos átomos. El oxígeno carbonílico es el aceptor del enlace de hidrógeno y el grupo amida es el donador. Estas conexiones describen la disposición espacial de la hélice; la notación SMILES ordinaria no codifica esa conformación ni sus enlaces de hidrógeno.

7.3 — Efecto de la fosforilación de la serina

A pH 7, una cadena lateral de serina sin modificar es neutra. Su éster fosfato tiene carga negativa, predominantemente en forma de grupo fosfato dianiónico. Por tanto, la fosforilación modifica tanto los enlaces de hidrógeno como las interacciones electrostáticas.

Las estructuras de los aminoácidos pertinentes se muestran a continuación como iones de aminoácidos libres. En un péptido real, sus grupos α -amino y α -carboxilo forman parte de la cadena principal.

Nombre	SMILES
L-Serina, zwitterión	<chem>[NH3+][C@@H](CO)C(=O)[O-]</chem>
O-Fosfo-L-serina, con un grupo fosfato dianiónico	<chem>[NH3+][C@@H](COP(=O)([O-])[O-])C(=O)[O-]</chem>
L-Arginina, forma de guanidinio protonado	<chem>[NH3+][C@@H](CCCNC(=[NH2+])N)C(=O)[O-]</chem>
L-Lisina, grupo amino de la cadena lateral protonado	<chem>[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
L-Glutamato	<chem>[NH3+][C@@H](CCC(=O)[O-])C(=O)[O-]</chem>

Una explicación electrostática compatible con las observaciones es:

- **A:** El grupo fosfato se aproxima a una cadena lateral con carga positiva, como el grupo guanidinio de la arginina o el grupo amonio de la lisina. Un par iónico atractivo, reforzado por enlaces de hidrógeno, estabiliza la disposición helicoidal.
- **B:** El grupo fosfato se aproxima a otro grupo con carga negativa, como un carboxilato del glutamato. La repulsión desestabiliza esa disposición.

Los residuos separados por tres o cuatro posiciones pueden aproximarse entre sí en una hélice α , por lo que sus posiciones en la secuencia son importantes.

Para una disposición de este tipo, dibuje una conexión atractiva desde un oxígeno del fosfato hasta la cadena lateral catiónica próxima en A, e indique la repulsión entre el fosfato y el grupo aniónico próximo en B. Antes de la fosforilación, los contactos correspondientes en los que interviene el hidroxilo de la serina serían enlaces de hidrógeno en lugar de puentes salinos del fosfato.

Estas instrucciones de dibujo son condicionales. La ausencia de las secuencias de A y B impide asignar números de residuo concretos o establecer que estas cadenas laterales específicas estén presentes. Las interacciones con los extremos cargados o con el dipolo de la hélice también podrían contribuir; los cambios conformacionales descritos, por sí solos, no identifican de forma unívoca los contactos.

7.4 — Plegamiento con un residuo apolar y dos polares

Utilice

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

En el segmento desplegado, los tres residuos interaccionan con el agua:

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

En el segmento plegado, interaccionan con el resto de la proteína:

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

De forma equivalente, enterrar el residuo apolar aporta -12 kJ mol^{-1} , mientras que enterrar cada residuo polar supone un coste de $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5 — Plegamiento con tres residuos polares

La energía libre de interacción de cada residuo polar cambia en

$$-14 - (-16) = +2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

El plegamiento es desfavorable según el modelo simplificado de energía de interacción proporcionado en el enunciado.

7.6 — Masa molecular mínima de la β -lactamasa

La molécula de enzima más pequeña posible contiene una serina marcada en el centro activo.

Utilizando la masa de serina indicada, 105 Da,

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\text{min}}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

Así,

$$M_{\text{min}} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

Si hubiera n serinas marcadas por molécula de enzima, la masa deducida sería n veces este valor. Por tanto, una serina marcada da el mínimo.

7.7 — Número aproximado de residuos

La masa media aproximada habitual de un **residuo de aminoácido en una proteína** es 110 Da. Por tanto,

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ residuos.}$$

La opción más cercana es **(c), 275**.

7.8 — Secuencias de P1–P4

La secuencia se deduce de cuatro observaciones de escisión y marcaje.

1. La tripsina identifica el residuo C-terminal.

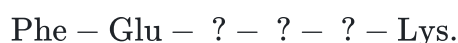
La tripsina escinde los enlaces peptídicos por el lado C-terminal de la lisina o la arginina. P1 contiene lisina y no contiene arginina, por lo que su residuo C-terminal es Lys.

2. La degradación de Edman identifica el primer residuo.

La liberación del derivado de fenilalanina establece que P1 comienza por Phe. P2 es el pentapéptido restante.

3. El marcaje N-terminal de P2 identifica el segundo residuo de P1.

El producto dinitrofenil-Glu establece que P2 comienza por Glu. Por tanto, P1 tiene la secuencia parcial



4. El bromuro de cianógeno localiza la metionina.

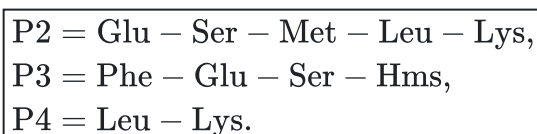
El bromuro de cianógeno, BrCN , escinde por el lado C-terminal de la metionina. Un hexapéptido que produzca fragmentos de cuatro y dos residuos tendría Met en la posición 4 o en la posición 2. La posición 2 ya es Glu, de modo que Met debe ocupar la posición 4.

P3 es el fragmento N-terminal de cuatro residuos y contiene la Ser del centro activo. La única posición que queda disponible para ella es la posición 3. En consecuencia, Leu ocupa la posición 5.

Por tanto,



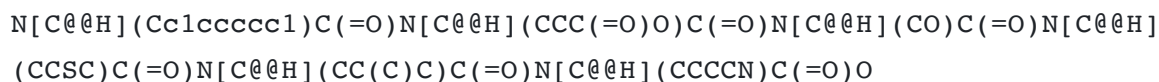
La escisión con bromuro de cianógeno transforma la metionina del extremo del fragmento N-terminal en un derivado de homoserina. Si se toma la forma de homoserina de cadena abierta indicada en la tabla, se obtiene



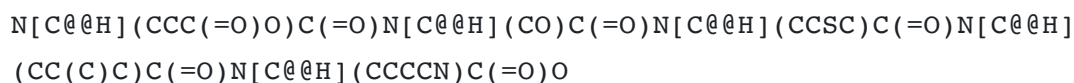
La cadena lateral del glutamato explica el carácter ácido de P3.

Los siguientes SMILES muestran formas peptídicas neutras, con la estereoquímica L natural y enlaces α -peptídicos ordinarios:

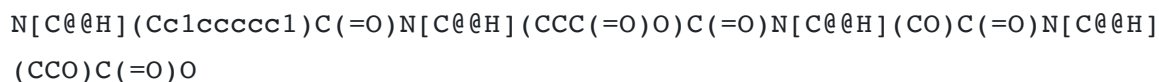
- **P1 — L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-metionil-L-leucil-L-lisina:**



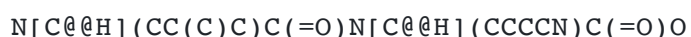
- **P2 — L-glutamil-L-seril-L-metionil-L-leucil-L-lisina:**



- **P3 — L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-homoserina:**



- **P4 — L-leucil-L-lisina:**



Para la conversión hasta homoserina de cadena abierta, la reacción global de escisión ajustada, escrita utilizando estas formas peptídicas neutras, es



Las especies adicionales son agua, O; tiocianato de metilo, $\text{CSC}\#N$; y bromuro de hidrógeno, $[\text{H}]\text{Br}$. La lactona de homoserina formada inicialmente explica la distinción que se analiza a continuación.

7.9 — Masa molecular de P3

P3 contiene Phe, Glu, Ser y Hms. La L-homoserina es $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCO})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Un tetrapéptido lineal tiene tres enlaces peptídicos, por lo que su masa es igual a la suma de las masas de los cuatro aminoácidos libres menos tres moléculas de agua:

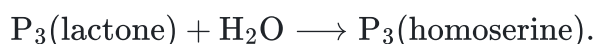
$$\begin{aligned} M(\text{P}_3) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

No debe utilizarse la masa de la metionina para el residuo terminal después de la escisión con bromuro de cianógeno.

Químicamente, la escisión con bromuro de cianógeno produce inicialmente una **γ -lactona de homoserina** terminal, que puede hidrolizarse a homoserina. La lactona de P3 correspondiente es la γ -lactona de L-fenilalanil-L-glutamil-L-seril-L-homoserina:



Su hidrólisis es



Por tanto, la lactona tendría una masa de $482 - 18 = 464 \text{ Da}$. La entrada de homoserina en la tabla proporcionada respalda **482 Da** como respuesta prevista.

7.10 — Concentración efectiva del nucleófilo

Para la reacción con serina libre, la constante de velocidad de pseudo primer orden es

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{serina}].$$

A 1 mol L^{-1} ,

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol L}^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

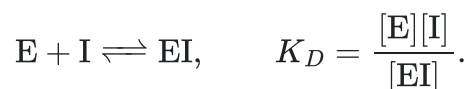
Defina la concentración efectiva igualando la constante de velocidad enzimática a $k_2 c_{\text{eff}}$:

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Esta es una **molaridad efectiva cinética**: la concentración en disolución que daría la misma velocidad en esta comparación. No es una concentración real en el interior de la enzima.

7.11 — Inhibidor más eficaz

Para una unión reversible,



Un K_D menor significa una unión más fuerte. A la misma concentración de inhibidor libre, también significa que una fracción mayor de la enzima está unida al inhibidor:

$$f_{\text{bound}} = \frac{[\text{I}]}{K_D + [\text{I}]}.$$

Puesto que

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

el **inhibidor C** es el más eficaz en condiciones de concentración comparables. No se proporciona su estructura molecular, por lo que no puede deducirse ningún nombre molecular ni SMILES a partir de su K_D .

7.12 — Formación del electrófilo e inactivación de la enzima

El dibujo del inhibidor que falta es esencial para asignar las estructuras de A y B. La información proporcionada establece el siguiente esquema mecanístico:

1. **La serina ataca el carbonilo β-lactámico.** Dibuje una flecha curva desde el par de electrones no compartidos del oxígeno de la serina hasta el carbono carbonílico, y otra desde el enlace π del carbonilo hasta el oxígeno.
2. **Se abre el anillo β-lactámico.** El colapso del intermedio tetraédrico rompe el enlace entre el carbono acílico y el nitrógeno de la lactama, con las transferencias de protones necesarias. El producto inicial es un éster de acil-enzima formado con la serina. Su enlace éster puede representarse de forma genérica como $[*]\text{C}(=\text{O})\text{O}[*]$, donde los comodines representan las porciones derivadas del inhibidor y de la enzima.
3. **Se elimina bromuro.** El ion bromuro es $[\text{Br}^-]$. Su salida genera el electrófilo **A**. La conectividad del inhibidor omitida determina qué enlace se rompe, qué nuevo enlace o sistema π se forma y dónde se encuentra el centro electrófilo.
4. **El residuo X captura A.** Dibuje una flecha desde el par de electrones no compartidos nucleófilo de X hasta el átomo electrófilo de A, con la correspondiente redistribución electrónica. El aducto covalente resultante es **B**, que inactiva la enzima.

El texto no identifica el carbono que porta el bromo, los sustituyentes del inhibidor ni la identidad química de X. En consecuencia, **no es posible proporcionar un nombre químico único, un SMILES completo, un dibujo detallado de los productos ni una ecuación global con balance atómico para A y B sin inventar la información estructural que falta.**

La solución se comprobó con la solución oficial.