

IChO 1972

Problemas teóricos y soluciones · Moscú, Unión Soviética · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1972/

Problema 1: Mezcla de dos elementos sólidos

Una mezcla de dos elementos sólidos de 1.52 g de masa se trató con un exceso de ácido clorhídrico. En este proceso se desprendió un volumen de 0.896 dm³ de un gas y quedaron 0.56 g de un residuo que no se disolvió en el exceso de ácido.

En otro experimento, se hicieron reaccionar 1.52 g de la misma mezcla con un exceso de una disolución de hidróxido de sodio al 10 %. En este caso también se desprendieron 0.896 dm³ de un gas, pero quedaron 0.96 g de un residuo sin disolver.

En el tercer experimento, se calentaron 1.52 g de la mezcla inicial a una temperatura elevada sin acceso de aire. De este modo se formó un compuesto que era totalmente soluble en ácido clorhídrico y se desprendieron 0.448 dm³ de un gas desconocido. Todo el gas obtenido se introdujo en un recipiente cerrado de un litro lleno de oxígeno. Tras la reacción del gas desconocido con el oxígeno, la presión en el recipiente se redujo aproximadamente diez veces ($T = \text{const}$).

Problema:

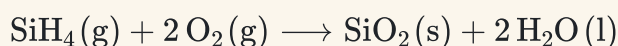
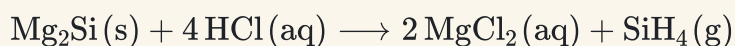
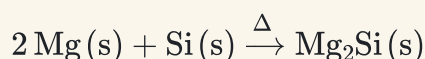
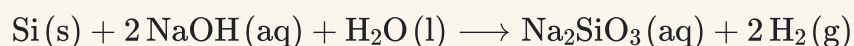
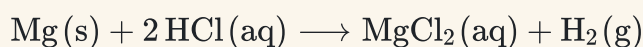
1.1 Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones anteriores y demuestre su validez mediante cálculos.

Al resolver el problema, considere que los volúmenes de los gases se midieron en condiciones normales de presión y temperatura y redondee las masas atómicas relativas a números enteros.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1** La mezcla contiene **0.96 g de magnesio** y **0.56 g de silicio**. En los dos primeros experimentos se desprende hidrógeno, H₂, [H][H]. El calentamiento produce siliciuro de magnesio, Mg₂Si, que desprende silano, SiH₄, [SiH₄], cuando se trata con ácido clorhídrico. Las reacciones son:



Los volúmenes de gas calculados son, respectivamente, **0.896, 0.896 y 0.448 dm³**. Con respecto a la presión inicial del oxígeno, la presión final es aproximadamente $0.104p_0$, lo que supone una **disminución de un factor de 9.6**, despreciando el vapor de agua.

Solución

1.1

Utilizamos el volumen molar de un gas en condiciones normales de presión y temperatura

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

y las masas atómicas redondeadas a números enteros $A_r(\text{Mg}) = 24$ y $A_r(\text{Si}) = 28$.

Identificación de los elementos.

Cada uno de los dos primeros experimentos produce

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.896}{22.4} = 0.0400 \text{ mol}.$$

Las masas disueltas en ácido y en álcali son

$$m_{\text{ácido}} = 1.52 - 0.56 = 0.96 \text{ g}, \quad m_{\text{álcali}} = 1.52 - 0.96 = 0.56 \text{ g}.$$

La formación de un mol de hidrógeno requiere dos moles de electrones. Por tanto, si un elemento pierde z electrones por átomo, su masa molar M satisface

$$\frac{M}{z} = \frac{m}{2n(\text{H}_2)}.$$

Para el componente que reacciona con el ácido,

$$\frac{M}{z} = \frac{0.96}{2(0.0400)} = 12 \text{ g mol}^{-1}.$$

El magnesio, que se oxida del estado de oxidación 0 al +2, satisface esta relación:

$$\frac{24}{2} = 12.$$

Reacciona con el ácido clorhídrico para formar cloruro de magnesio e hidrógeno. El volumen calculado es

$$V_{\text{ácido}}(\text{H}_2) = \frac{0.96 \text{ g}}{24 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

Para el componente que reacciona con el álcali,

$$\frac{M}{z} = \frac{0.56}{2(0.0400)} = 7.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

El silicio, que se oxida de 0 a +4 en el silicato, satisface

$$\frac{28}{4} = 7.$$

El silicio resiste el ataque del ácido clorhídrico, pero reacciona con el hidróxido de sodio acuoso, produciendo silicato soluble y dos moles de hidrógeno por mol de silicio:

$$V_{\text{álcali}}(\text{H}_2) = 2 \frac{0.56 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} \times 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.896 \text{ dm}^3.$$

El magnesio no es atacado de forma apreciable en las condiciones alcalinas indicadas. En consecuencia, los residuos son 0.56 g de silicio tras el tratamiento con ácido y 0.96 g de magnesio tras el tratamiento con álcali, tal como se requiere.

Formación y tratamiento con ácido del compuesto.

Las cantidades de sustancia de los elementos son

$$n(\text{Mg}) = \frac{0.96}{24} = 0.040 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{0.56}{28} = 0.020 \text{ mol}.$$

Su relación molar es exactamente 2 : 1, que corresponde al siliciuro de magnesio, Mg_2Si . Por tanto, ambos elementos se consumen por completo al calentarlos.

La cantidad de sustancia y la masa del producto son

$$\begin{aligned} n(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020 \text{ mol}, \\ m(\text{Mg}_2\text{Si}) &= 0.020(2 \times 24 + 28) = 1.52 \text{ g}. \end{aligned}$$

El tratamiento con ácido clorhídrico transforma el magnesio en cloruro de magnesio soluble y el silicio en silano. Un mol de siliciuro de magnesio produce un mol de silano, por lo que

$$\begin{aligned} n(\text{SiH}_4) &= 0.020 \text{ mol}, \\ V(\text{SiH}_4) &= 0.020 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3. \end{aligned}$$

Esto coincide con el tercer volumen de gas y explica la ausencia de un residuo sólido.

Reacción con oxígeno y disminución de la presión.

El silano arde y forma dióxido de silicio sólido y agua. Al condensarse el agua, ambos productos quedan fuera de la fase gaseosa.

Tomando la cantidad inicial de oxígeno como 1.00 dm^3 en condiciones normales de presión y temperatura,

$$n_0(\text{O}_2) = \frac{1.00}{22.4} = 0.04464 \text{ mol}.$$

La combustión consume

$$n_{\text{consumido}}(\text{O}_2) = 2n(\text{SiH}_4) = 0.0400 \text{ mol}.$$

Por tanto, el oxígeno restante es

$$n_f(\text{O}_2) = 0.04464 - 0.0400 = 0.00464 \text{ mol}.$$

A temperatura y volumen del recipiente constantes, la presión es proporcional a la cantidad de gas:

$$\frac{p_f}{p_0} = \frac{n_f(\text{O}_2)}{n_0(\text{O}_2)} = \frac{1.00 - 2(0.448)}{1.00} = 0.104.$$

Por consiguiente,

$$\frac{p_0}{p_f} = \frac{1}{0.104} \approx 9.6,$$

lo que concuerda con una disminución de aproximadamente un factor de diez.

Las representaciones moleculares e iónicas utilizadas en las reacciones son:

Sustancia	SMILES
Hidrógeno, H_2	[H][H]
Cloruro de hidrógeno, HCl , disuelto para dar ácido clorhídrico	Cl; representación formal disociada: [H+] . [Cl-]
Hidróxido de sodio, $NaOH$	[Na+] . [OH-]
Cloruro de magnesio, $MgCl_2$	[Mg+2] . [Cl-] . [Cl-]
Metasilicato de sodio, Na_2SiO_3 , representación formal	[Na+] . [Na+] . [O-] [Si](=O) [O-]
Silano, SiH_4	[SiH4]
Oxígeno, O_2	O=O
Agua, H_2O	O

El silano presenta geometría tetraédrica alrededor del silicio. La ecuación del metasilicato y su SMILES son representaciones convencionales de la composición; la especiación del silicato en disolución acuosa implica hidratación y equilibrios ácido-base. El siliciuro de magnesio y el dióxido de silicio (sílice) son sólidos de estructura extendida, por lo que ninguno tiene un SMILES molecular único; la sílice contiene una red de tetraedros de silicio-oxígeno enlazados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Mezcla de hierro y óxidos de hierro

Una mezcla de hierro metálico con óxidos de hierro(II) y de hierro(III) recién preparados se calentó en un recipiente cerrado en una atmósfera de hidrógeno. Al reaccionar, una cantidad de 4.72 g de la mezcla produce 3.92 g de hierro y 0.90 g de agua.

Cuando se hizo reaccionar la misma cantidad de la mezcla con un exceso de una disolución de sulfato de cobre(II), se obtuvieron 4.96 g de una mezcla sólida.

Cuestiones:

2.1 Calcule la cantidad de ácido clorhídrico al 7.3 % ($\rho = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$) necesaria para la disolución completa de 4.72 g de la mezcla inicial.

2.2 ¿Qué volumen de gas se desprende en condiciones normales de presión y temperatura?

Masas atómicas relativas:

$$A_r(O) = 16; \quad A_r(S) = 32; \quad A_r(Cl) = 35.5; \quad A_r(Fe) = 56; \quad A_r(Cu) = 64$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1: 70 g de disolución de ácido clorhídrico al 7.3 %**, que corresponden aproximadamente a 68 cm^3 .

- **2.2: Hidrógeno**, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$: 0.448 dm^3 en condiciones normales de presión y temperatura, o aproximadamente 0.45 L .

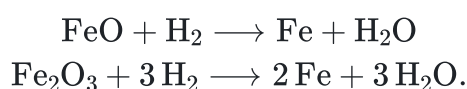
Solución

2.1. Composición de la mezcla y cantidad de ácido necesaria

Sean x, y, z mol las cantidades iniciales de hierro metálico, óxido de hierro(II) FeO y óxido de hierro(III) Fe_2O_3 , respectivamente.

La composición de los óxidos puede representarse mediante los SMILES iónicos $[\text{Fe}+2] \cdot [\text{O}-2]$ y $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$. Estos representan las proporciones formales de los iones, no sus estructuras cristalinas.

El hidrógeno reduce ambos óxidos a hierro y produce agua, H_2O , SMILES O :



Por tanto, la cantidad total de átomos de hierro es

$$x + y + 2z = \frac{3.92}{56} = 0.0700 \text{ mol}.$$

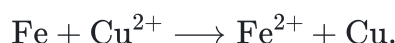
La cantidad de agua obtenida permite determinar la cantidad inicial de átomos de oxígeno:

$$y + 3z = \frac{0.90}{18} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Esto concuerda con la pérdida de masa del sólido:

$$4.72 - 3.92 = 0.80 \text{ g} = 0.0500 \text{ mol} \times 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

En el experimento con sulfato de cobre(II), el hierro metálico se disuelve mientras se deposita una cantidad equimolar de cobre. La ecuación iónica neta es



Aquí, el ion cobre(II) es Cu^{2+} , SMILES $[\text{Cu}+2]$, y el ion hierro(II) es Fe^{2+} , SMILES $[\text{Fe}+2]$.

Como los óxidos permanecen en el residuo sólido, cada mol de hierro metálico sustituido por cobre aumenta la masa del residuo en $64 - 56 = 8 \text{ g}$. Por tanto,

$$x = \frac{4.96 - 4.72}{64 - 56} = 0.0300 \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$y + 2z = 0.0700 - 0.0300 = 0.0400, \quad y + 3z = 0.0500,$$

de donde se obtiene

$$\boxed{x = 0.0300, \quad y = 0.0200, \quad z = 0.0100 \text{ mol}}.$$

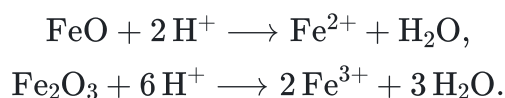
Las masas correspondientes son

$$m(\text{Fe}) = 1.68 \text{ g}, \quad m(\text{FeO}) = 1.44 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1.60 \text{ g},$$

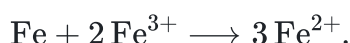
cuya suma es 4.72 g .

El ácido clorhídrico es una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno, HCl , SMILES c1 . Aporta iones hidrógeno, H^+ , SMILES $[\text{H}^+]$, e iones cloruro, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}^-]$. Los iones hidrógeno están hidratados en disolución; las siguientes ecuaciones utilizan la notación iónica neta convencional.

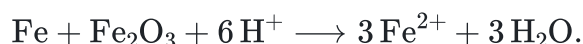
Los óxidos se disuelven según



El ion hierro(III), Fe^{3+} , tiene el SMILES $[\text{Fe}+3]$. Es fundamental tener en cuenta que reacciona con el hierro metálico:



Así, los 0.0100 mol de Fe_2O_3 producen 0.0200 mol de hierro(III), que consumen 0.0100 mol de hierro metálico **sin desprendimiento de hidrógeno**. La reacción combinada es



El metal restante,

$$0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol},$$

reacciona con el ácido:



Por tanto, la cantidad total de ácido clorhídrico necesaria es

$$\begin{aligned}n(\text{HCl}) &= 2n(\text{FeO}) + 6n(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 2n(\text{restante Fe}) \\ &= 2(0.0200) + 6(0.0100) + 2(0.0200) \\ &= 0.140 \text{ mol}.\end{aligned}$$

Utilizando $M(\text{HCl}) = 36.5 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{HCl}) = 0.140 \times 36.5 = 5.11 \text{ g}.$$

Para una disolución al 7.3 % en masa,

$$m_{\text{disolución}} = \frac{5.11}{0.073} = 70.0 \text{ g},$$

y, por tanto,

$$V_{\text{disolución}} = \frac{70.0}{1.03} = 67.96 \text{ cm}^3 \approx 68 \text{ cm}^3.$$

2.2. Volumen de gas desprendido

El gas es hidrógeno. Solo el metal que queda después de la reducción del hierro(III) contribuye a la cantidad de hidrógeno obtenida:

$$n(\text{H}_2) = 0.0300 - 0.0100 = 0.0200 \text{ mol}.$$

Utilizando el volumen molar convencional en condiciones normales de presión y temperatura, $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$,

$$V(\text{H}_2) = 0.0200 \times 22.4 = 0.448 \text{ dm}^3 = 448 \text{ cm}^3.$$

Como comprobación, la reacción global de disolución para las proporciones determinadas es



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: Electrólisis de una disolución de cloruro de sodio con electrodos de cobre

Un volumen de 200 cm^3 de una disolución de cloruro de sodio 2 normal ($\rho = 1.10\text{ g cm}^{-3}$) se sometió a electrólisis con agitación constante en una celda electrolítica con electrodos de cobre. La electrólisis se detuvo cuando se habían desprendido 22.4 dm^3 (en condiciones normales de temperatura y presión) de un gas en el cátodo.

Problema:

3.1 Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la disolución después de la electrólisis.

Masas atómicas relativas:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5; \quad A_r(\text{Cu}) = 64.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1** 12.7% NaCl en masa en la disolución líquida restante, según el modelo de hidróxido de cobre(II) descrito a continuación.

Solución

3.1

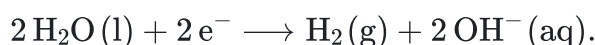
El cloruro de sodio, NaCl (SMILES iónico $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$), aporta un equivalente por mol, por lo que su concentración inicial es 2 mol dm^{-3} . Por tanto,

$$\begin{aligned} n_0(\text{NaCl}) &= 2\text{ mol dm}^{-3} \times 0.200\text{ dm}^3 = 0.400\text{ mol}, \\ m_0(\text{NaCl}) &= 0.400(23 + 35.5) = 23.4\text{ g}. \end{aligned}$$

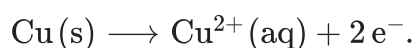
La masa inicial de la disolución es

$$m_0(\text{disolución}) = \rho V = 1.10\text{ g cm}^{-3} \times 200\text{ cm}^3 = 220\text{ g}.$$

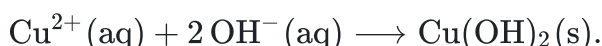
El gas catódico es **hidrógeno**, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$. En disolución acuosa, se reduce el agua, H_2O , o, en lugar de los iones sodio, Na^+ , $[\text{Na}^+]$. Esto produce iones hidróxido, OH^- , $[\text{OH}^-]$:



El electrodo de cobre es un ánodo activo. En el tratamiento convencional basado en el cobre(II), el cobre se disuelve en forma de **iones cobre(II)**, Cu^{2+} , $[\text{Cu}^{2+}]$:

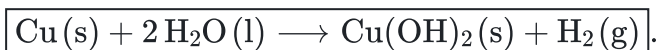


La agitación pone en contacto los iones cobre(II) e hidróxido, lo que provoca la precipitación de **hidróxido de cobre(II)**, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$:



Los SMILES iónicos con componentes desconectados indican la composición y las cargas; no representan una red cristalina.

Al sumar estas reacciones se obtiene



Los iones sodio y los iones cloruro, Cl^{-} , $[\text{Cl}^{-}]$, son espectadores, por lo que la masa de cloruro de sodio disuelto se mantiene en 23.4 g.

Utilizando el volumen molar de un gas en condiciones normales de temperatura y presión,

$$n(\text{H}_2) = \frac{22.4 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 1.00 \text{ mol}.$$

Por tanto, la reacción neta consume 2.00 mol de agua:

$$m(\text{agua consumida}) = 2.00 \times 18.0 = 36.0 \text{ g}.$$

En consecuencia, la masa final de la **disolución líquida**, excluido el precipitado, es

$$m_f(\text{disolución}) = 220 - 36.0 = 184 \text{ g}.$$

De manera equivalente, el balance de masa incluye 64 g de cobre que se incorporan desde el ánodo, 98 g de hidróxido que precipitan y 2 g de hidrógeno que se desprenden:

$$m_f(\text{disolución}) = 220 + 64 - 98 - 2 = 184 \text{ g}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{w(\text{NaCl}) = \frac{23.4}{184} \times 100\% = 12.7\%}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Calor de neutralización y temperatura final de una mezcla de disoluciones

Se mezclaron 50 g de una disolución de hidróxido de sodio al 4 % y 50 g de una disolución de ácido clorhídrico al 1.825 % en un recipiente térmicamente aislado a una temperatura de 20 °C. La temperatura de la disolución así obtenida aumentó hasta 23.4 °C. A continuación, se añadieron a esta disolución 70 g de una disolución de ácido sulfúrico al 3.5 % a una temperatura de 20 °C.

Problemas:

4.1 Calcule la temperatura final de la disolución resultante.

4.2 Determine la cantidad de residuo seco que queda tras la evaporación de la disolución.

Para resolver el primer problema, utilice el valor de la capacidad calorífica específica $c = 4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Masas atómicas relativas:

$$A_r(\text{H}) = 1; \quad A_r(\text{O}) = 16; \quad A_r(\text{Na}) = 23; \quad A_r(\text{S}) = 32; \quad A_r(\text{Cl}) = 35.5.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1:** $T_f = 24.0^\circ\text{C}$.
- **4.2:** $m_{\text{dry}} = 3.55 \text{ g}$ de sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$, suponiendo la expulsión completa del cloruro de hidrógeno durante la evaporación y el secado.

Solución

4.1

Los reactivos iniciales son el hidróxido de sodio, NaOH , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, y el ácido clorhídrico, una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno, HCl , SMILES Cl .

Sus cantidades de sustancia son

$$n(\text{NaOH}) = \frac{(50 \text{ g})(0.04)}{40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol},$$
$$n(\text{HCl}) = \frac{(50 \text{ g})(0.01825)}{36.5 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

La neutralización produce cloruro de sodio, NaCl , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, y agua, H_2O , SMILES O :



El ácido clorhídrico es el reactivo limitante. Por tanto, se forman 0.0250 mol de agua y queda la misma cantidad de hidróxido de sodio:

$$n_{\text{remaining}}(\text{NaOH}) = 0.0500 - 0.0250 = 0.0250 \text{ mol}.$$

El calor liberado en esta primera reacción es

$$Q_1 = mc\Delta T = (100 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(3.4 \text{ K}) = 1424.6 \text{ J}.$$

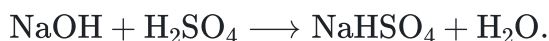
En consecuencia, la entalpía molar de neutralización deducida del experimento es

$$\Delta_{\text{neut}}H = -\frac{1424.6 \text{ J}}{0.0250 \text{ mol}} \approx -57.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

La cantidad de sustancia del ácido sulfúrico añadido, H_2SO_4 , SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, es

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(70 \text{ g})(0.035)}{98 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Este reacciona con el hidróxido de sodio restante en una proporción molar 1 : 1. La sal que se obtiene formalmente es el hidrogenosulfato de sodio, NaHSO_4 , SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$:



Se forman otros 0.0250 mol de agua. Utilizando el mismo calor molar de neutralización y despreciando los efectos de dilución,

$$Q_2 = Q_1 = 1424.6 \text{ J.}$$

El balance térmico final debe incluir el calentamiento de la disolución de ácido añadida desde 20 °C:

$$(100 \text{ g})c(T_f - 23.4^\circ\text{C}) + (70 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_2.$$

De forma equivalente, las tres disoluciones originales estaban inicialmente a 20 °C, por lo que

$$(170 \text{ g})c(T_f - 20.0^\circ\text{C}) = Q_1 + Q_2.$$

Por tanto,

$$T_f - 20.0^\circ\text{C} = \frac{2849.2 \text{ J}}{(170 \text{ g})(4.19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})} = 4.0 \text{ K},$$

$T_f = 24.0^\circ\text{C}.$

4.2

Después de mezclar, las cantidades formales de las sales son

$$n(\text{NaCl}) = 0.0250 \text{ mol}, \quad n(\text{NaHSO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Durante la evaporación y un calentamiento suficientemente completo, el cloruro de hidrógeno volátil puede expulsarse según



Las dos sales están presentes exactamente en la proporción requerida. Por tanto, la eliminación completa del cloruro de hidrógeno deja

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.0250 \text{ mol}.$$

Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2(23) + 32 + 4(16) = 142 \text{ g mol}^{-1},$$

y, por consiguiente,

$m_{\text{dry}} = (0.0250 \text{ mol})(142 \text{ g mol}^{-1}) = 3.55 \text{ g}.$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Hidrocarburo que da un único producto de bromación

En la reacción del bromo con un hidrocarburo desconocido se obtuvo un único producto. Su densidad era 5,207 veces la del aire.

Problema:

5.1 Determine la fórmula estructural del hidrocarburo desconocido.

Masas atómicas relativas: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{Br}) = 80$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** El hidrocarburo es el **2,2-dimetilpropano (neopentano)**, $C(CH_3)_4$, SMILES: CC(C)(C)C. Su átomo de carbono central está unido a cuatro grupos metilo.

Solución

5.1

Para gases a la misma temperatura y presión, la relación de densidades es igual a la relación de masas molares. Tomando el valor medio habitual de la masa molar del aire, 29.0 g mol^{-1} , el producto bromado tiene una masa molar de

$$M_{\text{producto}} = 5.207 M_{\text{aire}} \approx 5.207 \times 29.0 \approx 151 \text{ g mol}^{-1}.$$

Dos átomos de bromo por sí solos aportarían 160 g mol^{-1} . Por consiguiente, el producto contiene **un átomo de bromo**, y queda descartada la adición habitual de bromo a un enlace múltiple. La reacción consiste en la sustitución de un átomo de hidrógeno por bromo.

Escribamos la fórmula del producto como C_nH_mBr . Utilizando las masas atómicas proporcionadas,

$$12n + m + 80 = 151, \quad 12n + m = 71.$$

Para una molécula neutra que contiene carbono, hidrógeno y un átomo de bromo, el número máximo de átomos de hidrógeno es $m = 2n + 1$. Por tanto,

$$0 \leq 71 - 12n \leq 2n + 1,$$

lo que da

$$5 \leq n \leq \frac{71}{12} < 6.$$

Por lo tanto, $n = 5$ y $m = 11$: el producto tiene la fórmula $C_5H_{11}Br$, y el hidrocarburo original tiene la fórmula C_5H_{12} .

Existen tres isómeros constitucionales de este hidrocarburo:

Hidrocarburo	SMILES	Número de productos constitucionalmente distintos de monobromación
Pentano	<chem>CCCCC</chem>	3
2-Metilbutano	<chem>CC(C)CC</chem>	4
2,2-Dimetilpropano (neopentano)	<chem>CC(C)(C)C</chem>	1

El pentano tiene tres posiciones de hidrógeno no equivalentes: los grupos metilo terminales, los grupos metileno adyacentes y el grupo metileno central. El 2-metilbutano tiene cuatro posiciones de hidrógeno no equivalentes.

En el **neopentano**, el carbono central no tiene ningún hidrógeno, y los cuatro grupos metilo son equivalentes. Por ello, la sustitución de cualquiera de sus doce átomos de hidrógeno da el mismo producto.

La ecuación ajustada de la monobromación, en condiciones radicalarias, es



En esta reacción, el bromo, Br_2 , produce **1-bromo-2,2-dimetilpropano (bromuro de neopentilo)**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{CBr}$, junto con bromuro de hidrógeno, $[\text{H}]\text{Br}$. El producto orgánico es aquiral, por lo que no se requiere ninguna distinción estereoquímica.

Su masa molar confirma el resultado:

$$M(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}) = (5 \times 12 + 11 \times 1 + 80) \text{ g mol}^{-1} = 151 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\frac{151}{29.0} = 5.2069 \approx 5.207.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Compuestos orgánicos A-D a partir del análisis elemental y la valoración

El compuesto orgánico **A** contiene un 41.38 % de carbono, un 3.45 % de hidrógeno y el resto es oxígeno. Al calentar el compuesto **A** con etanol en presencia de un ácido, se obtiene una nueva sustancia **B** que contiene un 55.81 % de carbono, un 6.97 % de hidrógeno y oxígeno.

El compuesto inicial **A**, al reaccionar con bromuro de hidrógeno, da el producto **C**, que al hervir en agua produce la sustancia **D**, que contiene un 35.82 % de carbono, un 4.48 % de hidrógeno y oxígeno. Una cantidad de 2.68 g de la sustancia **D** requirió para su reacción 20 cm^3 de una disolución 2 N de hidróxido de potasio.

Cuestiones:

6.1 Determine las fórmulas estructurales de todas las sustancias mencionadas anteriormente, **A**, **B**, **C** y **D**.

Utilice el hecho de que el compuesto **A** desprende agua al calentarse.

6.2 Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones anteriores.

Masas atómicas relativas: $A_r(\text{H}) = 1$; $A_r(\text{C}) = 12$; $A_r(\text{O}) = 16$; $A_r(\text{K}) = 39$.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

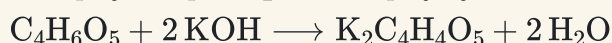
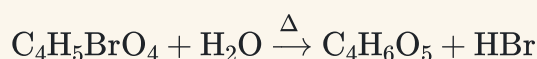
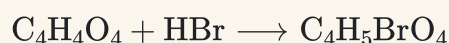
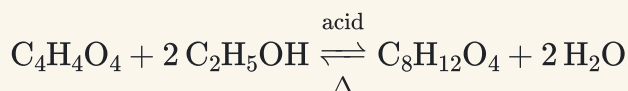
Respuestas

- 6.1** Los compuestos son:

Compuesto	Identificación y fórmula molecular	SMILES estructural
A	Ácido maleico, ácido (<i>Z</i>)-but-2-enedioico, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
B	Maleato de dietilo, (<i>Z</i>)-but-2-enedioato de dietilo, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$	<chem>CCOC(=O)/C=C\C(=O)OCC</chem>

Compuesto	Identificación y fórmula molecular	SMILES estructural
C	Ácido 2-bromosuccínico racémico, ácido 2-bromobutanedioico, C ₄ H ₅ BrO ₄	Cantidades iguales de O=C(O) [C@H] (Br) CC(=O)O y O=C(O) [C@@H] (Br) CC(=O)O
D	Ácido málico racémico, ácido 2-hidroxibutanedioico, C ₄ H ₆ O ₅	Cantidades iguales de O=C(O) [C@H] (O) CC(=O)O y O=C(O) [C@@H] (O) CC(=O)O

- **6.2** Las ecuaciones ajustadas, en forma molecular, son:



Los dos últimos productos orgánicos son el malato dipotásico y el anhídrido maleico, respectivamente; sus estructuras se especifican a continuación.

Solución

6.1 — Identificación de A–D

Para una muestra de 100 g de cada compuesto, las masas de oxígeno se obtienen por diferencia. Al dividir las masas de los elementos por las masas atómicas relativas proporcionadas, se obtiene:

Compuesto	Porcentaje de oxígeno	$n(\text{C})/\text{mol}$	$n(\text{H})/\text{mol}$	$n(\text{O})/\text{mol}$	Relación más sencilla y fórmula empírica
A	55.17	3.4483	3.450	3.4481	1 : 1 : 1, CHO
B	37.22	4.6508	6.970	2.3263	2 : 3 : 1, C ₂ H ₃ O
D	59.70	2.9850	4.480	3.7313	4 : 6 : 5, C ₄ H ₆ O ₅

Determinación de las fórmulas moleculares. La reacción con etanol catalizada por un ácido indica una esterificación. Cada grupo carboxilo esterificado incorpora, en conjunto, C₂H₄, mientras que el número de átomos de oxígeno permanece invariable.

Supongamos que A tiene la fórmula molecular C_nH_nO_n. A partir de la fórmula empírica de B y de que el número de átomos de oxígeno no cambia, B tiene entonces la fórmula C_{2n}H_{3n}O_n. La incorporación de n átomos de carbono requiere la esterificación de $n/2$ grupos carboxilo. Estos grupos contienen los n átomos de oxígeno de A.

El grado de insaturación de A es

$$\text{DBE} = \frac{2n + 2 - n}{2} = \frac{n}{2} + 1.$$

Los $n/2$ carbonilos de sus grupos carboxilo explican todos los grados de insaturación salvo uno. La insaturación restante corresponde al doble enlace carbono-carbono que experimenta la adición de bromuro de hidrógeno.

La adición de bromuro de hidrógeno, seguida de la hidrólisis del enlace carbono–bromo, equivale a añadir una molécula de agua a este doble enlace. Por tanto,

$$M_D = M_A + 18 \text{ g mol}^{-1}.$$

La masa de carbono por mol permanece invariable. Utilizando los porcentajes de carbono,

$$0.4138M_A = 0.3582(M_A + 18),$$

de modo que

$$M_A = \frac{0.3582(18)}{0.4138 - 0.3582} = 115.96 \text{ g mol}^{-1} \approx 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Como la masa de la fórmula empírica de A es $12 + 1 + 16 = 29$,

$$n = \frac{116}{29} = 4.$$

En consecuencia,



En particular, A contiene $n/2 = 2$ grupos carboxilo.

Comprobación de D mediante valoración. El hidróxido de potasio aporta

$$n_{\text{eq}} = (20 \times 10^{-3} \text{ L})(2 \text{ eq L}^{-1}) = 0.040 \text{ eq}.$$

Por tanto, el equivalente de neutralización de D es

$$E_D = \frac{2.68 \text{ g}}{0.040 \text{ eq}} = 67 \text{ g eq}^{-1}.$$

Su masa molar es

$$M_D = 4(12) + 6(1) + 5(16) = 134 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto, D aporta $134/67 = 2$ equivalentes ácidos por mol, lo que confirma la presencia de dos grupos carboxilo. Su quinto oxígeno pertenece al grupo hidroxilo alcohólico introducido por hidrólisis. Este grupo alcohólico no se neutraliza en la valoración del ácido carboxílico en medio acuoso.

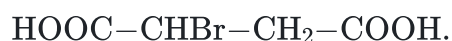
Determinación de la conectividad y la estereoquímica. El dato sobre el calentamiento permite identificar la disposición que posibilita la formación directa de un anhídrido cíclico de cinco miembros:



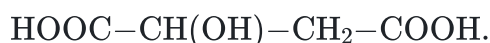
Los dos grupos carboxilo deben estar en el **mismo lado** del doble enlace. Por tanto, A es el **ácido maleico**, el isómero *Z*. El isómero trans, el ácido fumárico, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{C}(=\text{O})\text{O}$, no presenta la geometría necesaria para el cierre directo del anillo.

La esterificación de ambos grupos carboxilo da **maleato de dietilo B**, conservando el doble enlace *Z*.

La adición de bromuro de hidrógeno da **ácido 2-bromosuccínico C**:



La sustitución del bromo por un grupo hidroxilo da **ácido málico D**:

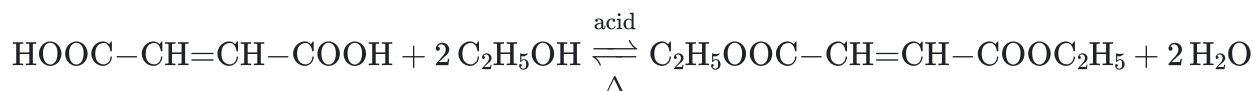


C y D contienen un estereocentro cada uno. Como el material de partida y las condiciones de reacción son aquirales, ambos productos son mezclas racémicas, representadas por los dos SMILES enantioméricos de la tabla de respuestas.

6.2 — Ecuaciones de las reacciones

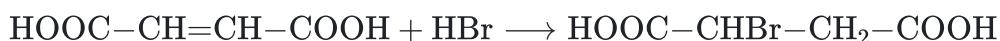
Los reactivos y productos de molécula pequeña son el etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, el bromuro de hidrógeno HBr , el agua H_2O y el hidróxido de potasio $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Esterificación, $\text{A} \rightarrow \text{B}$:



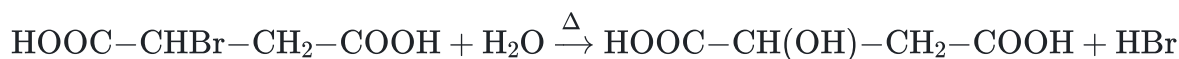
Ambas estructuras de alqueno tienen geometría Z .

Adición de bromuro de hidrógeno, $\text{A} \rightarrow \text{C}$:



El hidrógeno y el bromo se adicionan al doble enlace. La simetría de A hace que los dos átomos de carbono del alqueno sean equivalentes.

Hidrólisis al hervir en agua, $\text{C} \rightarrow \text{D}$:



Neutralización de D :



El producto es **malato dipotásico racémico**, representado por cantidades iguales de $[\text{K}^+] \cdot$

$[\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ y $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot \text{O}=\text{C}([\text{O}^-])[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Deshidratación térmica de A :



El producto es **anhídrido maleico**, furano-2,5-diona, $\text{O}=\text{C}1\text{OC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}1$. Contiene un anillo de cinco miembros formado por los dos átomos de carbono del alqueno, los dos átomos de carbono de los grupos carbonilo y el oxígeno que forma el puente del anhídrido.

La solución se comprobó con la solución oficial.