

IChO 1973

Problemas teóricos y soluciones · Sofía, Bulgaria · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1973/

Problema 1: Producto de nitración de un hidroxibenceno y su electrorreducción

Al nitrar un hidroxiderivado del benceno se forma un compuesto que contiene un 49.0 % en masa de oxígeno. Para la electrorreducción completa de 0.458 g del compuesto se requiere una carga de 4350 C, con un rendimiento del 80 %.

Problema:

1.1 Determine las fórmulas estequiométrica y estructural del compuesto si el producto de la reducción electroquímica es un derivado aromático con grupos hidroxilo y amino.

$$F \text{ (carga de Faraday)} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1** La fórmula estequiométrica es $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. El producto de nitración esperado es el **2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico)**, Oc1c([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]. Su fórmula estructural es $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, con el grupo hidroxilo en la posición 1 y los grupos nitro en las posiciones 2, 4 y 6.

Solución

1.1

Supongamos que el producto de nitración contiene h grupos hidroxilo y n grupos nitro en un anillo de benceno. Por tanto, contiene seis átomos de carbono, $6 - n$ átomos de hidrógeno, n átomos de nitrógeno y $h + 2n$ átomos de oxígeno. Utilizando las masas atómicas redondeadas habituales, su masa molar es

$$M = [6(12) + (6 - n) + 14n + 16(h + 2n)] \text{ g mol}^{-1} = (78 + 16h + 45n) \text{ g mol}^{-1}.$$

La reducción de un grupo nitro a un grupo amino cambia el estado de oxidación del nitrógeno de $+3$ a -3 , lo que requiere **seis electrones por grupo nitro**.

Solo el 80 % de la carga suministrada produce la reducción deseada:

$$Q_{\text{effective}} = 0.80(4350 \text{ C}) = 3480 \text{ C}.$$

Así, la cantidad de electrones utilizada es

$$n(e^-) = \frac{3480 \text{ C}}{96\,500 \text{ C mol}^{-1}} = 0.0360622 \text{ mol.}$$

Cada mol de compuesto requiere $6n$ moles de electrones, por lo que

$$\frac{0.458 \text{ g}}{M}(6n) = 0.0360622 \text{ mol,}$$

de donde se obtiene

$$\boxed{\frac{M}{n} = 76.20 \text{ g mol}^{-1}}.$$

La fracción másica de oxígeno proporciona una segunda relación:

$$0.490 = \frac{(16.0 \text{ g mol}^{-1})(h + 2n)}{M}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{h}{n} = \frac{0.490(76.2017)}{16.0} - 2 = 0.33368.$$

Combinando este resultado con la expresión de la masa molar, con las masas expresadas numéricamente en g mol^{-1} ,

$$76.2017 = \frac{78}{n} + 16(0.33368) + 45,$$

se obtiene

$$n \simeq 3.016, \quad h \simeq 1.006.$$

Por tanto, los números enteros de grupos requeridos son

$$\boxed{n = 3, \quad h = 1}.$$

El compuesto es un trinitrofenol, cuya fórmula molecular —y también empírica— es

$$\boxed{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7}, \quad M = 229 \text{ g mol}^{-1}.$$

Las comprobaciones correspondientes son

$$w_{\text{O}} = \frac{7(16)}{229} \times 100\% = 48.91\%,$$

y

$$Q = \frac{(0.458/229) \text{ mol} \times 18 \times 96\,500 \text{ C mol}^{-1}}{0.80} = 4342.5 \text{ C,}$$

ambas próximas a los valores proporcionados.

El hidroxibenceno de partida es el **fenol**, Oc1ccccc1. Su grupo hidroxilo orienta la nitración hacia las dos posiciones orto y la posición para. Por tanto, la introducción de tres grupos nitro da el producto esperado, **2,4,6-trinitrofenol**, identificado anteriormente. Para dibujar su estructura, sitúe el grupo hidroxilo en el carbono 1 de un anillo de benceno, los grupos nitro en los carbonos 2, 4 y 6, y los átomos de hidrógeno en los carbonos 3 y 5.

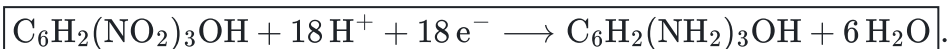
La ecuación ajustada de la nitración es



Aquí, el reactivo es el **ácido nítrico**, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, y el coproducto es el **agua**, O .

La electrorreducción completa da **2,4,6-triaminofenol**, Oc1c(N)cc(N)cc1N , de fórmula $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$.

La semirreacción de reducción ajustada es



Los iones hidrógeno de esta semirreacción en medio ácido son **protones**, $[\text{H}^+]$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Combustión de un hidrocarburo gaseoso en un recipiente cerrado

Una mezcla de un hidrocarburo gaseoso y oxígeno se encuentra en un recipiente de 1 dm^3 de volumen a una temperatura de 406.5 K y una presión de $101\,325 \text{ Pa}$. La cantidad de oxígeno en la mezcla es el doble de la necesaria para reaccionar con el hidrocarburo. Tras la combustión del hidrocarburo, la presión en el recipiente (a la misma temperatura) aumenta un 5% .

Problema:

2.1 ¿Qué hidrocarburo había en la mezcla si la masa de agua formada por la combustión fue de 0.162 g ?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

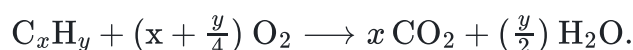
Respuestas

- 2.1** La fórmula molecular es C_3H_6 . El hidrocarburo puede ser **propeno** $\text{C}=\text{CC}$ o **ciclopropano** C1CC1 ; los datos proporcionados no permiten distinguir entre estos dos isómeros.

Solución

2.1

Sea C_xH_y el hidrocarburo, con a moles presentes inicialmente. Su combustión completa consume oxígeno $\text{O}=\text{O}$ y produce dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ y agua O :



A 406.5 K y a las presiones indicadas, el agua formada permanece en estado gaseoso. Considerando los gases como ideales, la presión es proporcional a la cantidad total de gas a temperatura y volumen constantes.

La cantidad total inicial es

$$n_i = \frac{pV}{RT} = \frac{(101325 \text{ Pa})(1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(406.5 \text{ K})} \approx 3.00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La cantidad de agua formada es

$$n_{\text{water}} = \frac{0.162 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 9.00 \times 10^{-3} \text{ mol} = \frac{ay}{2}.$$

Como la cantidad inicial de oxígeno es el doble de la necesaria para la combustión,

$$n_{\text{oxygen},i} = 2a \left(x + \frac{y}{4} \right).$$

Por tanto,

$$n_i = a + 2a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(1 + 2x + \frac{y}{2} \right).$$

Tras la combustión, queda la mitad del oxígeno inicial. Al sumar este exceso de oxígeno al dióxido de carbono y al agua, se obtiene

$$n_f = ax + \frac{ay}{2} + a \left(x + \frac{y}{4} \right) = a \left(2x + \frac{3y}{4} \right).$$

En consecuencia,

$$n_f - n_i = a \left(\frac{y}{4} - 1 \right) = \frac{n_{\text{water}}}{2} - a.$$

El aumento de presión del 5% da

$$n_f - n_i = 0.05n_i \approx 1.50 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por lo tanto, la cantidad inicial de hidrocarburo era

$$a = \frac{9.00 \times 10^{-3}}{2} - 1.50 \times 10^{-3} = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

El subíndice del hidrógeno se obtiene a partir de la cantidad de agua producida:

$$y = \frac{2n_{\text{water}}}{a} = \frac{2(9.00 \times 10^{-3})}{3.00 \times 10^{-3}} = 6.$$

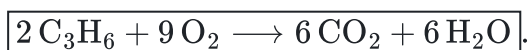
Utilizando la cantidad total inicial,

$$1 + 2x + \frac{y}{2} = \frac{n_i}{a} \approx 10,$$

de modo que

$$1 + 2x + 3 = 10 \implies x = 3.$$

Así pues, la fórmula molecular es $\boxed{\text{C}_3\text{H}_6}$, y su ecuación de combustión ajustada es



Como comprobación, por cada mol de hidrocarburo, la mezcla inicial contiene $1 + 9 = 10$ moles de gas. Tras la combustión, contiene $3 + 3 + 4.5 = 10.5$ moles, lo que da exactamente el aumento de presión indicado del 5%.

Tanto el propeno $\text{C}=\text{CC}$ como el ciclopropano C1CC1 tienen esta fórmula y cumplen las condiciones.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Ionización de los ácidos acético e hipocloroso en una mezcla

Se mezclaron volúmenes iguales (10 cm^3) de disoluciones 0.01-molares de CH_3COOH y HClO y luego se diluyeron hasta un volumen total de 100 cm^3 . La constante de ionización del CH_3COOH es igual a 1.8×10^{-5} y la del HClO es $3,7 \times 10^{-8}$.

Cuestiones:

Calcule:

- 3.1** el grado de ionización de cada uno de los ácidos en la disolución,
- 3.2** el grado de ionización del HClO si la disolución diluida no contuviera CH_3COOH ,
- 3.3** el valor del pH de la disolución que contiene simultáneamente CH_3COOH y HClO .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1** En la mezcla:
- Ácido acético, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$: $\alpha = 0.125$, es decir, 12.5%.
- Ácido hipocloroso, OCl : $\alpha = 2.94 \times 10^{-4}$, es decir, 0.0294%.
- **3.2** Ácido hipocloroso solo: $\alpha = 6.06 \times 10^{-3}$, es decir, 0.606%.
- **3.3** La mezcla tiene un $\text{pH} = 3.90$.

Solución

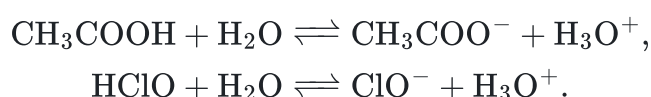
Utilizamos concentraciones en lugar de actividades y despreciamos la autoionización del agua. Además de los dos ácidos mencionados anteriormente, las especies que intervienen son el agua, O ; el ion hidronio, $[\text{OH}_3^+]$; el ion acetato, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; y el ion hipoclorito, $[\text{O}^-]\text{Cl}$.

3.1 Grado de ionización de cada ácido en la mezcla

La dilución da la misma concentración analítica para cada ácido:

$$C = (0.01 \text{ mol dm}^{-3}) \frac{10 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Los equilibrios de ionización son



Ambos equilibrios comparten la misma concentración de iones hidronio,

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Sean α_1 y α_2 los grados de ionización del ácido acético y del ácido hipocloroso, respectivamente. Sus concentraciones en el equilibrio son

$$\begin{aligned} &= C\alpha_1, & [\text{CH}_3\text{COOH}] &= C(1 - \alpha_1), \\ [\text{ClO}^-] &= C\alpha_2, & [\text{HClO}] &= C(1 - \alpha_2). \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$K_1 = \frac{h\alpha_1}{1 - \alpha_1}, \quad K_2 = \frac{h\alpha_2}{1 - \alpha_2},$$

de modo que

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{h + K_1}, \quad \alpha_2 = \frac{K_2}{h + K_2}.$$

Aquí y en lo que sigue, las concentraciones que aparecen en las expresiones de equilibrio se expresan en mol dm^{-3} .

La electroneutralidad exige que

$$h = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{ClO}^-] = C(\alpha_1 + \alpha_2).$$

Así, h satisface

$$h = C \left(\frac{K_1}{h + K_1} + \frac{K_2}{h + K_2} \right).$$

Sustituyendo $C = 1.0 \times 10^{-3}$, $K_1 = 1.8 \times 10^{-5}$ y $K_2 = 3.7 \times 10^{-8}$, la solución positiva es

$$h = 1.25623 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.25623 \times 10^{-4} + 1.8 \times 10^{-5}} = 0.125328 \approx \boxed{12.5\%}, \\ \alpha_2 &= \frac{3.7 \times 10^{-8}}{1.25623 \times 10^{-4} + 3.7 \times 10^{-8}} = 2.94446 \times 10^{-4} \approx \boxed{0.0294\%}. \end{aligned}$$

El ácido acético está suficientemente ionizado como para que tener en cuenta la disminución de su concentración mediante el factor $1 - \alpha_1$ mejore apreciablemente el cálculo.

3.2 Grado de ionización del ácido hipocloroso solo

Su concentración analítica sigue siendo

$$C = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

En ausencia de ácido acético, sea

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{ClO}^-].$$

Entonces $[\text{HClO}] = C - x$, lo que da

$$K_2 = \frac{x^2}{C - x}.$$

Reordenando y tomando la raíz positiva,

$$\begin{aligned} x^2 + K_2x - K_2C &= 0, \\ x &= \frac{\sqrt{K_2^2 + 4K_2C} - K_2}{2} = 6.06429 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Por ello,

$$\alpha = \frac{x}{C} = 6.06429 \times 10^{-3} \approx \boxed{0.606\%}.$$

La mayor ionización en este caso ilustra el efecto del ion común: los iones hidronio aportados por el ácido acético inhiben la ionización del ácido hipocloroso en la mezcla.

3.3 pH de la mezcla

Utilizando la concentración de iones hidronio obtenida en el apartado 3.1,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = -\log_{10}(1.25623 \times 10^{-4}) = 3.90093.$$

Así,

$$\boxed{\text{pH} = 3.90}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Precipitado y residuo seco de dos disoluciones desconocidas

Al mezclar disoluciones de dos sustancias desconocidas en proporción estequiométrica, se forman 1.25 g de un precipitado que contiene una sal de un metal divalente M. Al calentarlo a 1100 °C, el precipitado se descompone en 0.70 g de un óxido metálico sólido MO y otro óxido gaseoso. Tras evaporar el filtrado, queda un residuo seco de 2.0 g de masa que, por descomposición térmica a 215 °C, da dos productos: un óxido gaseoso y 0.90 g de vapor de agua. El volumen total de la mezcla gaseosa es de 1.68 dm³ (en condiciones normales de presión y temperatura).

Problema:

4.1 Determine los compuestos desconocidos y escriba las ecuaciones químicas de las reacciones mencionadas anteriormente.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1** Los solutos originales son **nitrato de calcio** y **carbonato de amonio**. El metal es **calcio**, el precipitado es **carbonato de calcio** y el residuo seco es **nitrato de amonio**.

Función	Compuesto	Fórmula	SMILES
Soluto original	Nitrato de calcio	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	<chem>[Ca+2].[O-][N+](=O)[O-].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Soluto original	Carbonato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	<chem>[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]</chem>
Precipitado	Carbonato de calcio	CaCO_3	<chem>[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>

Función	Compuesto	Fórmula	SMILES
Producto sólido de descomposición	Óxido de calcio	CaO	[Ca+2].[O-2]
Gas procedente del precipitado	Dióxido de carbono	CO ₂	O=C=O
Residuo seco del filtrado	Nitrato de amonio	NH ₄ NO ₃	[NH4+].[O-][N+](=O)[O-]
Óxido procedente del residuo seco	Óxido nitroso	N ₂ O	N#[N+][O-]
Otro producto de descomposición	Agua	H ₂ O	O

Los SMILES con componentes desconectados especifican los iones constituyentes de las sales; no codifican sus redes cristalinas.

Solución

4.1

Se utiliza el volumen molar convencional en condiciones normales de presión y temperatura, $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y masas molares atómicas redondeadas. En los cálculos intermedios se conservan cifras de guarda.

Identificación del residuo seco

Interpretando el volumen indicado como el volumen equivalente en condiciones normales de presión y temperatura de ambos productos del residuo seco,

$$n_{\text{total}} = \frac{1.68 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol.}$$

La cantidad de agua formada es

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0.90 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol.}$$

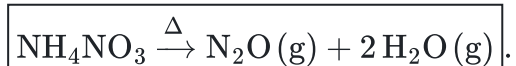
Por lo tanto, el óxido gaseoso tiene

$$\begin{aligned} n_{\text{óxido}} &= 0.0750 - 0.0500 = 0.0250 \text{ mol,} \\ m_{\text{óxido}} &= 2.0 - 0.90 = 1.1 \text{ g,} \end{aligned}$$

y, por consiguiente, una masa molar de

$$M_{\text{óxido}} = \frac{1.1 \text{ g}}{0.0250 \text{ mol}} = 44 \text{ g mol}^{-1}.$$

La relación molar entre el óxido y el agua es 1 : 2. La descomposición a 215°C en un óxido de masa molar 44 g mol^{-1} y agua en esta proporción permite identificar el **nitrato de amonio**, que produce **óxido nitroso**:



Su masa molar es 80.0 g mol^{-1} , por lo que el residuo contiene

$$n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = \frac{2.0 \text{ g}}{80.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0250 \text{ mol}.$$

Esto da 0.0500 mol, o 0.90 g, de agua y un volumen gaseoso equivalente total de

$$(0.0250 + 0.0500) \times 22.4 = 1.68 \text{ dm}^3,$$

tal como se requiere.

Identificación del metal y del precipitado

El producto soluble es nitrato de amonio. Puesto que los nitratos y las sales de amonio son solubles, los solutos originales son un nitrato del metal divalente y una sal de amonio del anión que forma el precipitado.

Cada mol de nitrato metálico aporta dos grupos nitrato y, por tanto, produce dos moles de nitrato de amonio. Así,

$$n(\text{MO}) = \frac{n(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{2} = 0.0125 \text{ mol}.$$

La masa molar del óxido metálico es

$$M(\text{MO}) = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 56 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar la contribución del oxígeno se obtiene

$$M(\text{M}) = 56 - 16 = 40 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que identifica el metal como **calcio**.

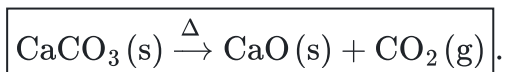
La masa del precipitado por mol de calcio es

$$\frac{1.25 \text{ g}}{0.0125 \text{ mol}} = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

Este valor coincide con el del carbonato de calcio:

$$M(\text{CaCO}_3) = 40 + 12 + 3(16) = 100 \text{ g mol}^{-1}.$$

A 1100 °C, se descompone según



Las masas previstas son

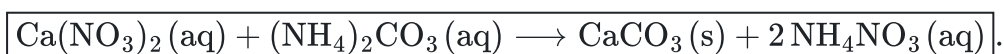
$$m(\text{CaO}) = 0.0125 \times 56 = 0.70 \text{ g},$$

$$m(\text{CO}_2) = 0.0125 \times 44 = 0.55 \text{ g}.$$

Su suma es 1.25 g, lo que confirma la identificación del precipitado.

Reacción original

Por consiguiente, los dos compuestos desconocidos son nitrato de calcio y carbonato de amonio:



La evaporación del filtrado elimina el disolvente y deja nitrato de amonio sólido. La masa prevista del residuo es

$$2(0.0125 \text{ mol})(80.0 \text{ g mol}^{-1}) = 2.0 \text{ g},$$

en concordancia con el enunciado.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Síntesis más cortas del benzoato de etilo y de los ácidos aminobenzoicos

Utilizando sus conocimientos sobre las propiedades del benceno y sus derivados, escriba las ecuaciones químicas de las reacciones que permiten preparar el éster etílico del ácido benzoico, así como los ácidos o-, m- y p-aminobenzoicos, por la vía más corta.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Tomando **el benceno como material de partida común**, las rutas cortas convencionales son:

- **Benzoato de etilo**, CCOC(=O)c1ccccc1: benceno → tolueno → ácido benzoico → benzoato de etilo. **Tres reacciones.**
- **Ácido o-aminobenzoico (ácido 2-aminobenzoico, ácido antranílico)**, Nc1ccccc1C(=O)O: benceno → tolueno → 2-nitrotolueno → ácido 2-nitrobenzoico → ácido 2-aminobenzoico. **Cuatro reacciones.**
- **Ácido m-aminobenzoico (ácido 3-aminobenzoico)**, Nc1cccc(C(=O)O)c1: benceno → tolueno → ácido benzoico → ácido 3-nitrobenzoico → ácido 3-aminobenzoico. **Cuatro reacciones.**
- **Ácido p-aminobenzoico (ácido 4-aminobenzoico)**, Nc1ccc(C(=O)O)cc1: benceno → tolueno → 4-nitrotolueno → ácido 4-nitrobenzoico → ácido 4-aminobenzoico. **Cuatro reacciones.**

La separación física de los isómeros no se cuenta como una reacción química.

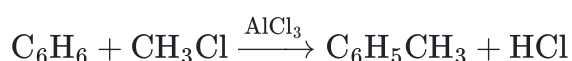
Solución

La elección fundamental es **cuándo realizar la nitración**. Un grupo metilo orienta la sustitución electrófila principalmente hacia las posiciones **orto y para**, mientras que un grupo carboxilo la orienta principalmente hacia la posición **meta**. En cada síntesis de un ácido aminobenzoico, reduzca el grupo nitro después de oxidar el grupo metilo, para que el grupo amino no quede expuesto al oxidante fuerte.

Las ecuaciones de oxidación que se muestran a continuación son **ecuaciones iónicas netas** ajustadas para el dicromato en medio ácido y en caliente.

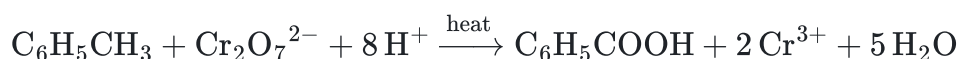
Éster etílico del ácido benzoico

Prepare primero tolueno, Cc1ccccc1, mediante la metilación de Friedel–Crafts del benceno, c1ccccc1, con clorometano, CCl, utilizando cloruro de aluminio anhidro:

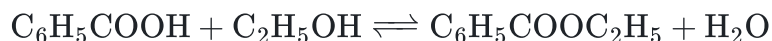


Utilice un exceso de benceno para limitar las metilaciones posteriores.

Oxide la cadena lateral metilo para obtener ácido benzoico, O=C(O)c1ccccc1:



Por último, esterifique con etanol, CCO, calentando en presencia de una cantidad catalítica de ácido sulfúrico:

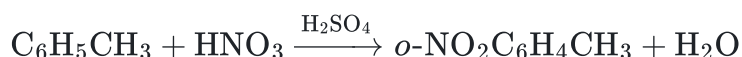


El exceso de etanol o la eliminación de agua desplaza el equilibrio hacia el benzoato de etilo.

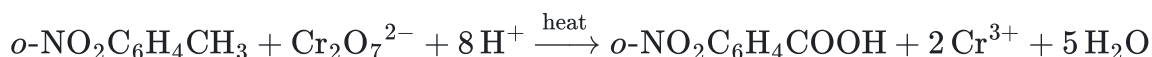
Ácido o-aminobenzoico

Prepare tolueno mediante la metilación anterior y, a continuación, nítrela con ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico. La nitración produce principalmente los isómeros orto y para, junto con una pequeña cantidad del isómero meta. Separe el isómero orto requerido, **2-nitrotolueno**, Cc1ccccc1[N+](=O)[O-].

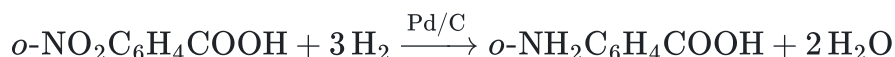
La ecuación de formación del producto orto es:



Oxide su grupo metilo para obtener **ácido 2-nitrobenzoico**, O=C(O)c1ccccc1[N+](=O)[O-]:



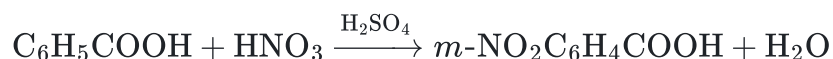
A continuación, hidrogene selectivamente el grupo nitro, por ejemplo, utilizando hidrógeno sobre paladio soportado en carbono:



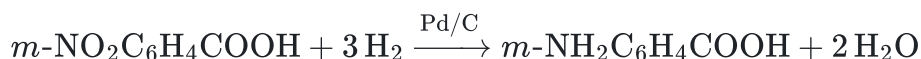
Los sustituyentes conservan sus posiciones durante la oxidación y la reducción, dando lugar al ácido 2-aminobenzoico.

Ácido m-aminobenzoico

Prepare ácido benzoico mediante las dos primeras reacciones de la ruta del benzoato de etilo. Nítrela con ácido nítrico concentrado y ácido sulfúrico, calentando porque el grupo carboxilo desactiva el anillo:



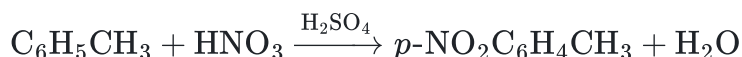
El grupo carboxilo es un orientador meta, por lo que el producto principal es el **ácido 3-nitrobenzoico**, O=C(O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1. Aísle este producto y reduzca su grupo nitro:



Así se obtiene ácido 3-aminobenzoico.

Ácido p-aminobenzoico

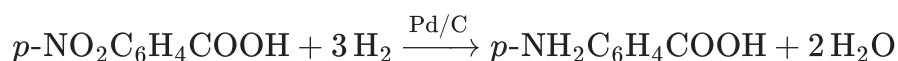
Prepare tolueno y nítrela como se ha descrito anteriormente, aislando la fracción para, **4-nitrotolueno**, Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1:



Oxide el grupo metilo para obtener **ácido 4-nitrobenzoico**, O=C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1:



Por último, reduzca el grupo nitro:



Así se obtiene ácido 4-aminobenzoico sin introducir un grupo protector del grupo amino.

Para completar la información, las especies moleculares e iónicas adicionales utilizadas en estas ecuaciones tienen los siguientes SMILES:

Especie	SMILES
Cloruro de hidrógeno, HCl	Cl
Ácido nítrico, HNO ₃	O=[N+]([O-])O
Ácido sulfúrico, H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O
Agua, H ₂ O	O
Hidrógeno, H ₂	[H][H]
Ion hidrógeno, H ⁺	[H+]
Ion dicromato, Cr ₂ O ₇ ²⁻	[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]
Ion cromo(III), Cr ³⁺	[Cr+3]
Cloruro de aluminio, AlCl ₃ , representación monomérica	Cl[Al](Cl)Cl

Estas representaciones omiten la solvatación acuosa; la representación del cloruro de aluminio también omite su posible dimerización.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Hidratación de una mezcla de dos hidrocarburos homólogos

Una mezcla gaseosa que contenía dos hidrocarburos consecutivos de la misma serie homóloga tenía una densidad 14.4 veces mayor que la del hidrógeno. Se hidrató un volumen de 16.8 dm³ de esta mezcla y se obtuvieron 350 g de disolución al absorber en agua los productos de la hidratación. Se tomaron diez gramos de esta disolución y se calentaron en presencia de óxido de plata(I), preparado a partir de 70 cm³ de una disolución 1 N de nitrato de plata(I). El Ag₂O que no había reaccionado se disolvió en una disolución acuosa de amoníaco y se separó por filtración un precipitado residual. El filtrado se acidificó con ácido nítrico y, al añadirle un exceso de bromuro de sodio, se obtuvieron 9.4 g de un precipitado.

Cuando la mezcla de los hidrocarburos que no habían reaccionado se mezcló con un exceso del 50 % de hidrógeno y se hizo pasar sobre un catalizador de Pt caliente, el volumen resultante disminuyó hasta 11.2 dm³. Los volúmenes de los gases se midieron en condiciones normales de temperatura y presión (STP).

Cuestiones:

6.1 ¿Qué hidrocarburos había en la mezcla inicial?

6.2 Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones mencionadas anteriormente.

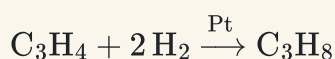
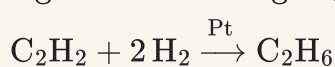
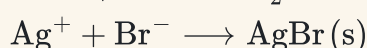
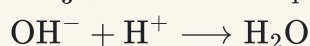
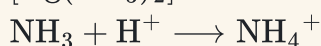
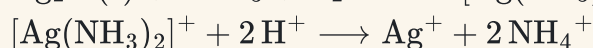
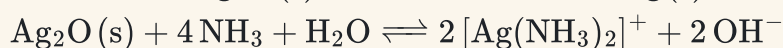
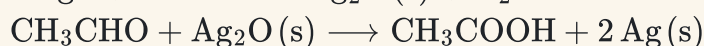
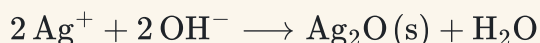
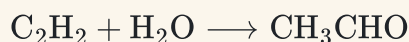
6.3 Calcule la composición de la mezcla inicial en % en volumen.

6.4 ¿Qué porcentaje de cada hidrocarburo se hidrató?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1 Etino (acetileno), C_2H_2 , $C\equiv C$, y propino (metilacetileno), C_3H_4 , $CC\equiv C$.**
- **6.2** Las ecuaciones ajustadas se enumeran a continuación; las reacciones analíticas se escriben en forma iónica neta.



- **6.3** La mezcla inicial contenía **80.0% de etino y 20.0% de propino en volumen.**
- **6.4** Se hidrataron **el 58.3% del etino y el 100% del propino.**

Solución

Se utilizan las masas atómicas redondeadas convencionales adecuadas para estos datos:

$$A_r(H) = 1, \quad A_r(C) = 12, \quad A_r(Ag) = 108, \quad A_r(Br) = 80,$$

y el volumen molar de los gases en condiciones STP

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

6.1 Identificación de los hidrocarburos

La densidad relativa respecto al hidrógeno, $[H][H]$, proporciona la masa molar media de la mezcla:

$$\overline{M} = 14.4 M(H_2) = 14.4(2.00) = 28.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

El experimento con plata demuestra que un producto de la hidratación reduce la plata(I). Inicialmente había 0.070 mol de plata(I), mientras que el precipitado final de bromuro de plata solo corresponde a

$$\frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

La diferencia representa la plata reducida al estado metálico.

La hidratación habitual de los alquenos produce alcoholes, que no presentan esta reacción de oxidación de aldehídos. En la hidratación habitual de los alquinos, el etino produce **etanal (acetaldehído)**, $\text{CC}=\text{O}$, un aldehído; los alquinos superiores producen cetonas. Por tanto, debe haber etino.

El miembro consecutivo de su misma serie homóloga es el propino. Sus masas molares,

$$M(\text{C}_2\text{H}_2) = 26.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{C}_3\text{H}_4) = 40.0 \text{ g mol}^{-1},$$

delimitan un intervalo que contiene la media observada de 28.8 g mol^{-1} , como se requiere.

6.2 Explicación de las reacciones

Las ecuaciones ajustadas se indican en Respuestas 6.2.

La hidratación del etino da etanal, mientras que la hidratación del propino da **propanona (acetona)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$. En la hidratación habitual de los alquinos catalizada por un ácido, la adición de agua va seguida de una tautomerización enol-carbonilo.

El etanal se oxida a **ácido etanoico (ácido acético)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Cada mol de etanal reduce un mol de óxido de plata(I), produciendo **dos moles de plata metálica**. La propanona no experimenta esta oxidación de aldehídos.

El óxido de plata(I) puede prepararse añadiendo hidróxido a la disolución de nitrato de plata(I). Tras la oxidación, el amoníaco disuelve el óxido restante al formar el **ion diaminoplatá(I)** soluble, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{NH}_3]$. Este ion presenta una coordinación lineal alrededor de la plata; el SMILES especifica los enlaces dativos, pero no establece esa geometría. La plata metálica permanece como el precipitado que se separa por filtración.

La acidificación con **ácido nítrico**, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$, protona el amoníaco y destruye el complejo de plata-amoníaco. La adición posterior de **bromuro de sodio**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$, precipita la plata(I) restante como bromuro de plata.

Las demás especies moleculares e iónicas de las ecuaciones analíticas son:

Especie	SMILES
Agua	O
Amoníaco	N
Ion plata(I)	[Ag+]
Ion hidróxido	[OH-]
Ion hidrógeno, utilizado como notación abreviada ácido-base en medio acuoso	[H+]
Ion amonio	[NH4+]
Ion bromuro	[Br-]
Óxido de plata(I), unidad fórmula iónica	[Ag+] · [O-2] · [Ag+]
Bromuro de plata, unidad fórmula iónica	[Ag+] · [Br-]

Los SMILES de las unidades fórmula de los sólidos no representan sus redes cristalinas.

La hidrogenación completa sobre platino caliente da **etano**, CC, a partir del etino y **propano**, CCC, a partir del propino. Cada alquino requiere dos moles de hidrógeno por mol. El cálculo de 6.4 mostrará que, en realidad, solo queda etino para esta etapa.

6.3 Composición de la mezcla inicial

Sea x la fracción molar de etino. Para gases medidos en las mismas condiciones, la fracción molar es igual a la fracción en volumen. Por tanto,

$$26.0x + 40.0(1 - x) = 28.8,$$

de modo que

$$x = \frac{40.0 - 28.8}{40.0 - 26.0} = 0.800.$$

Por consiguiente, la composición en volumen es

80.0% etino,	20.0% propino.
--------------	----------------

La cantidad total inicial era

$$n_0 = \frac{16.8 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.750 \text{ mol}.$$

Así,

$$n_0(\text{C}_2\text{H}_2) = 0.800(0.750) = 0.600 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{C}_3\text{H}_4) = 0.200(0.750) = 0.150 \text{ mol}.$$

6.4 Porcentaje de cada hidrocarburo que se hidrató

En el caso del **nitrate de plata(I)**, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$, un mol aporta un equivalente de plata(I), por lo que la disolución 1 N contiene 1 mol dm^{-3} de plata(I). Por tanto, la cantidad inicial de plata en el experimento con la alícuota era

$$n_{\text{Ag,initial}} = (0.070 \text{ dm}^3)(1 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.070 \text{ mol}.$$

La plata no reducida se recuperó como bromuro de plata:

$$n_{\text{Ag,unreduced}} = \frac{9.4 \text{ g}}{188 \text{ g mol}^{-1}} = 0.050 \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$n_{\text{Ag,reduced}} = 0.070 - 0.050 = 0.020 \text{ mol}.$$

Como un mol de etanal produce dos moles de plata, la alícuota de 10 g contenía

$$n_{\text{etanal,alícuota}} = \frac{0.020}{2} = 0.010 \text{ mol}.$$

Por tanto, los 350 g de disolución contenían en total

$$n_{\text{etanal,total}} = 0.010 \left(\frac{350}{10} \right) = 0.350 \text{ mol}.$$

La hidratación produce un mol de etanal por mol de etino, lo que da

$$n_{\text{etino, hidratado}} = 0.350 \text{ mol}.$$

Así, el porcentaje de etino que se hidrató fue

$$\frac{0.350}{0.600} \times 100 = 58.3\%.$$

La cantidad de etino restante era

$$0.600 - 0.350 = 0.250 \text{ mol.}$$

Para determinar la conversión del propino, sea u el número total de moles de alquinos no hidratados. La hidrogenación completa requiere $2u$ moles de hidrógeno. Con un exceso del 50%, la cantidad añadida fue

$$n_{\text{H}_2, \text{added}} = 1.50(2u) = 3u.$$

Después de la hidrogenación, el gas contiene u moles de alcanos y $3u - 2u = u$ moles de hidrógeno en exceso. Su cantidad total es, por tanto, $2u$:

$$2u = \frac{11.2 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.500 \text{ mol,}$$

lo que da

$$u = 0.250 \text{ mol.}$$

Esta cantidad es igual a la cantidad de etino que ya se sabía que quedaba. Por tanto, no quedó propino:

$$n_{\text{propino, no hidratado}} = 0.250 - 0.250 = 0.$$

Se hidrataron los 0.150 mol de propino iniciales en su totalidad:

$$\text{Propino hidratado} = 100\%.$$

Como comprobación del volumen, el gas final consta de 0.250 mol de etano y 0.250 mol de hidrógeno, que ocupan $5.60 + 5.60 = 11.2 \text{ dm}^3$ en condiciones STP.

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.