OLIMPIADA INTERNACIONAL DE QUÍMICA

IChO 1974

Problemas teóricos y soluciones · Bucarest, Rumanía · 5 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1974/

Problema 1: Del hidrógeno electrolítico al naranja de metilo

Para la descomposición electroquímica del agua, se dispone de un circuito eléctrico con un voltímetro, electrodos de platino y una batería que contiene diez pilas galvánicas conectadas en serie, cada una de ellas con una tensión de 1.5 V y una resistencia interna de 0.4 Ω. La resistencia del voltímetro es de 0.5 Ω y la tensión de polarización de la batería es de 1.5 V. La corriente eléctrica circula a través del electrolito durante 8 horas, 56 minutos y 7 segundos. El hidrógeno obtenido de este modo se utilizó en una síntesis con otra sustancia, formando así una sustancia gaseosa **A** que puede convertirse, por oxidación con oxígeno pasando por un óxido, en la sustancia **B**.

Mediante la sustancia **B** es posible preparar la sustancia **C**, de la que se puede obtener la sustancia **D** tras su reducción con hidrógeno. La sustancia **D** reacciona a 180 °C con una disolución concentrada de ácido sulfúrico para producir ácido sulfanílico. Mediante diazotación y posterior copulación con p-N,N-dimetilanilina, se forma un colorante azoico, el naranja de metilo.

Cuestiones:

1. Escriba las ecuaciones químicas de todas las reacciones mencionadas anteriormente.
2. Calcule la masa del producto **D**.
3. Indique el nombre químico exacto del indicador naranja de metilo. Muestre mediante fórmulas estructurales qué cambios se producen en función de la concentración de iones $\mathrm{H_3O^+}$ en la disolución.

Masas atómicas relativas: $A_\mathrm{r}(\mathrm{N}) = 14;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{C}) = 12;\quad A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1.$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. Las sustancias son:

Etiqueta	Identidad	SMILES
A	Amoníaco, $\mathrm{NH_3}$	`N`
B	Ácido nítrico, $\mathrm{HNO_3}$	`O=[N+]([O-])O`
C	Nitrobenceno, $\mathrm{C_6H_5NO_2}$	`O=[N+]([O-])c1ccccc1`
D	Anilina, $\mathrm{C_6H_5NH_2}$	`Nc1ccccc1`

La anilina se sulfona para dar ácido sulfanílico, que se diazota y se copula con N,N-dimetilanilina para dar naranja de metilo. Todas las ecuaciones ajustadas aparecen en la Solución 1.

2. $\boxed{m(\mathbf{D}) \approx 31\ \mathrm{g}}$, suponiendo una conversión cuantitativa y un suministro adicional de hidrógeno para la reducción de **C**.
3. El naranja de metilo es **4-{[4-(dimetilamino)fenil]diazenil}bencenosulfonato de sodio**, también llamado 4-[(4-dimetilaminofenil)azo]bencenosulfonato de sodio. Su forma E habitual tiene el SMILES `CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+]`.

Su anión azoico es **amarillo**; al aumentar la concentración de hidronio se produce la **forma protonada roja**, cuyas estructuras contribuyentes de resonancia se muestran en la Solución 3.

Solución

1. Identificación y ecuaciones de reacción ajustadas

Razonando en sentido inverso, el ácido sulfanílico es un derivado de la anilina con un grupo ácido sulfónico en posición para respecto al grupo amino. Por tanto, **D** es anilina. La hidrogenación del nitrobenceno da anilina, lo que permite identificar **C**. El nitrobenceno puede prepararse por nitración del benceno con ácido nítrico, lo que permite identificar **B**. Por último, el amoníaco se sintetiza a partir de hidrógeno y nitrógeno y puede oxidarse, pasando por óxidos de nitrógeno, hasta ácido nítrico, lo que permite identificar **A**.

Electrólisis del agua. El agua (`O`) produce hidrógeno (`[H][H]`) y oxígeno (`O=O`). Utilizando la notación convencional del protón en medio acuoso, $\mathrm{H^+}$ (`[H+]`), las reacciones en los electrodos son

$$\begin{aligned} \text{Cátodo:} \quad & 2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2}, \\ \text{Ánodo:} \quad & 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{O_2} + 4\,\mathrm{H^+} + 4\,\mathrm{e^-}. \end{aligned}$$

Así,

$$\boxed{2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2} + \mathrm{O_2}}.$$

La notación del protón omite su hidratación en agua.

Síntesis de amoníaco, A. El hidrógeno reacciona con nitrógeno (`N#N`), utilizando un catalizador de hierro a temperatura y presión elevadas:

$$\boxed{\mathrm{N_2} + 3\,\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NH_3}}.$$

Conversión de A en ácido nítrico, B. La oxidación catalítica da primero monóxido de nitrógeno (`[N]=O`), que se oxida posteriormente a dióxido de nitrógeno (`O=[N+][O-]`):

$$\begin{aligned} 4\,\mathrm{NH_3} + 5\,\mathrm{O_2} &\xrightarrow{\mathrm{Pt}} 4\,\mathrm{NO} + 6\,\mathrm{H_2O}, \\ 2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}. \end{aligned}$$

La absorción en agua da ácido nítrico y regenera monóxido de nitrógeno:

$$3\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{HNO_3} + \mathrm{NO}.$$

El monóxido de nitrógeno regenerado se vuelve a oxidar. En consecuencia, la absorción con suficiente oxígeno tiene la ecuación global

$$4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{O_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 4\,\mathrm{HNO_3}.$$

La conversión neta de amoníaco en ácido nítrico es, por tanto,

$$\boxed{\mathrm{NH_3} + 2\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{HNO_3} + \mathrm{H_2O}}.$$

Preparación de nitrobenceno, C. El benceno (`c1ccccc1`) se nitra con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico concentrado (`OS(=O)(=O)O`):

$$\boxed{\mathrm{C_6H_6} + \mathrm{HNO_3} \xrightarrow{\mathrm{H_2SO_4}} \mathrm{C_6H_5NO_2} + \mathrm{H_2O}}.$$

Reducción a anilina, D. La hidrogenación catalítica, por ejemplo sobre níquel, da

$$\boxed{\mathrm{C_6H_5NO_2} + 3\,\mathrm{H_2} \xrightarrow{\mathrm{Ni}} \mathrm{C_6H_5NH_2} + 2\,\mathrm{H_2O}}.$$

Sulfonación de la anilina. El calentamiento con ácido sulfúrico concentrado a $180\,^{\circ}\mathrm{C}$ produce ácido sulfanílico, o ácido 4-aminobencenosulfónico: `Nc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1`.

$$\boxed{\mathrm{C_6H_5NH_2} + \mathrm{H_2SO_4} \longrightarrow \mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}SO_3H} + \mathrm{H_2O}}.$$

Los grupos amino y ácido sulfónico ocupan las posiciones 1 y 4. El ácido sulfanílico suele existir como el zwitterión `[NH3+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1`; la ecuación anterior utiliza su representación estructural neutra.

Diazotación. El ácido nitroso (`O=NO`) convierte el grupo amino en un grupo diazonio en disolución ácida a aproximadamente $0{-}5\,^{\circ}\mathrm{C}$. El producto es 4-diazoniobencenosulfonato, una sal interna: `N#[N+]c1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1`.

Su ecuación neta de formación ajustada es

$$\boxed{\mathrm{H_2N{-}C_6H_4{-}SO_3H} + \mathrm{HNO_2} \longrightarrow \mathrm{{}^{-}O_3S{-}C_6H_4{-}N_2^{+}} + 2\,\mathrm{H_2O}}.$$

Los grupos diazonio y sulfonato permanecen en posición para entre sí.

Copulación azoica y formación de naranja de metilo. La N,N-dimetilanilina (`CN(C)c1ccccc1`) se copula en el carbono situado en posición para respecto a su grupo dimetilamino. La copulación seguida de neutralización con hidróxido de sodio (`[Na+].[OH-]`) tiene la ecuación conjunta

$$\boxed{\begin{aligned}&\mathrm{{}^{-}O_3S{-}C_6H_4{-}N_2^{+}} + \mathrm{C_6H_5{-}N(CH_3)_2} + \mathrm{NaOH}\\ &\qquad\longrightarrow \mathrm{NaO_3S{-}C_6H_4{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2} + \mathrm{H_2O}.\end{aligned}}$$

Ambos anillos bencénicos del producto están disustituidos en posición para. El producto es la sal sódica naranja de metilo identificada en la Respuesta 3.

2. Masa de anilina

Considerando las resistencias indicadas como resistencias en serie, la fuerza electromotriz y la resistencia totales son

$$\mathcal{E} = 10(1.5\ \mathrm{V}) = 15\ \mathrm{V},$$
$$R = 10(0.4\ \Omega) + 0.5\ \Omega = 4.5\ \Omega.$$

La tensión de polarización se opone a la fuerza electromotriz aplicada. Por tanto,

$$I = \frac{\mathcal{E} - E_{\mathrm{pol}}}{R} = \frac{15 - 1.5}{4.5} = 3.0\ \mathrm{A}.$$

El tiempo de electrólisis es

$$t = 8(3600) + 56(60) + 7 = 32167\ \text{s}.$$

Por tanto, la carga que ha circulado es

$$Q = It = (3.0\ \text{A})(32167\ \text{s}) = 96501\ \text{C}.$$

Utilizando la constante de Faraday estándar $F \approx 96500\ \text{C mol}^{-1}$, y suponiendo un rendimiento de corriente del 100 %, dos moles de electrones producen un mol de hidrógeno:

$$n(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{96501}{2(96500)} \approx 0.500\ \text{mol}.$$

La síntesis de amoníaco da

$$n(\text{NH}_3) = \frac{2}{3} n(\text{H}_2) \approx \frac{1}{3}\ \text{mol}.$$

Las relaciones estequiométricas posteriores son

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{HNO}_3) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2),$$

suponiendo una conversión cuantitativa, cantidades suficientes de los demás reactivos e hidrógeno adicional para la reducción del nitrobenceno.

La anilina tiene la fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, por lo que

$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{N}) = 6(12) + 7(1) + 14 = 93\ \text{g mol}^{-1}.$$

Así,

$$\boxed{m(\mathbf{D}) = \left(\frac{1}{3}\ \text{mol}\right)\left(93\ \text{g mol}^{-1}\right) \approx 31\ \text{g}}.$$

3. Naranja de metilo: nombre, estructuras y equilibrio del indicador

El nombre químico exacto es **4-{[4-(dimetilamino)fenil]diazenil}bencenosulfonato de sodio**, con la configuración azoica E habitual:

`CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1.[Na+]`.

El ion sodio, Na^+ (`[Na+]`), es un ion espectador. Si se omite, el anión amarillo del naranja de metilo es

$$\boxed{{}^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2}$$

con el SMILES `CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1`.

El hidronio, H_3O^+ (`[OH3+]`), protona el nitrógeno azoico unido al anillo sulfonado:

$$\underbrace{{}^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2}_{\text{amarillo}} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \underbrace{{}^{-}\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}^+=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2}_{\text{forma protonada roja}} + \text{H}_2\text{O}.$$

Este zwitterión del naranja de metilo protonado tiene, en su forma azoica, el SMILES

`CN(C)c1ccc(/N=[NH+]/c2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)cc1`.

Su carga positiva está deslocalizada. Una estructura contribuyente de resonancia alternativa importante es la forma para-quinoide:

$$^{-}O_3S-C_6H_4-NH^{+}=N-C_6H_4-N(CH_3)_2 \longleftrightarrow {}^{-}O_3S-C_6H_4-NH-N=C_6H_4=N^{+}(CH_3)_2.$$

La **estructura contribuyente de resonancia para-quinoide del naranja de metilo protonado** tiene el SMILES

`C[N+](C)=C1C=CC(=NNc2ccc(S(=O)(=O)[O-])cc2)C=C1`.

Para dibujar esta estructura contribuyente con precisión, mantenga aromático el anillo sulfonado. En el otro anillo, sitúe el nitrógeno procedente del grupo azo en el carbono 1 y el nitrógeno dimetilamínico en el carbono 4. Dibuje enlaces dobles exocíclicos desde estos dos carbonos hasta sus respectivos nitrógenos, y enlaces dobles internos del anillo entre los carbonos 2–3 y 5–6. El nitrógeno dimetilamínico lleva la carga positiva; el protón permanece en el nitrógeno unido al anillo sulfonado.

Estas son estructuras contribuyentes de resonancia de la misma especie protonada. SMILES representa cada estructura contribuyente por separado; por sí mismo no muestra la deslocalización de los electrones entre ellas.

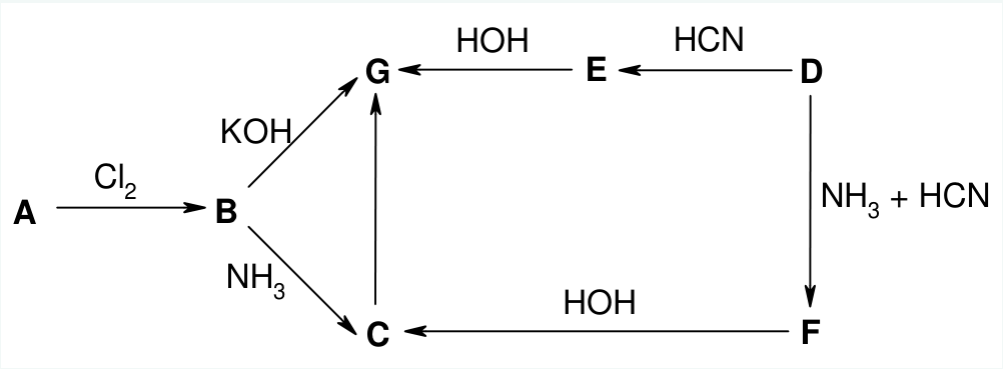
En consecuencia:

- El aumento de $[H_3O^+]$ favorece la forma protonada y da una disolución **roja**.
- La disminución de $[H_3O^+]$ favorece el anión azoico y da una disolución **amarilla**.
- Las proporciones intermedias producen el color **naranja** de transición.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Esquema de reacciones que conducen a la sustancia G

La sustancia **G** puede prepararse mediante varios métodos de acuerdo con el siguiente esquema:



El compuesto **A** contiene un 48.60 % en masa de carbono, un 8.10 % de hidrógeno y un 43.30 % de oxígeno. Reacciona con óxido de plata(I) recién preparado para formar una sal que no se disuelve. A partir de 0.74 g del compuesto **A** se forman 1.81 g de la sal de plata(I).

El compuesto **D** contiene un 54.54 % en masa de carbono, un 9.09 % de hidrógeno y un 36.37 % de oxígeno. Se combina con $NaHSO_3$ para producir un compuesto que contiene un 21.6 % de azufre.

Cuestiones:

1. Escriba las fórmulas moleculares y estructurales de las sustancias **A** y **D**.
2. Escriba las fórmulas estructurales de las sustancias **B**, **C**, **E**, **F** y **G**.

3. Clasifique las reacciones indicadas mediante flechas en el esquema y analice con más detalle las reacciones **B** → **G** y **D** → **E**.
4. Escriba las fórmulas estructurales de los posibles isómeros de la sustancia **G** e indique el tipo de isomería.

Masas atómicas relativas:

$A_r(\mathrm{C}) = 12; \quad A_r(\mathrm{H}) = 1; \quad A_r(\mathrm{O}) = 16; \quad A_r(\mathrm{Ag}) = 108; \quad A_r(\mathrm{Na}) = 23; \quad A_r(\mathrm{S}) = 32.$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. **A y D:**

Sustancia	Nombre	Fórmula molecular	Fórmula estructural condensada	SMILES
A	Ácido propanoico (ácido propiónico)	$\mathrm{C_3H_6O_2}$	$\mathrm{CH_3CH_2COOH}$	`CCC(=O)O`
D	Etanal (acetaldehído)	$\mathrm{C_2H_4O}$	$\mathrm{CH_3CHO}$	`CC=O`

2. **Los compuestos restantes:**

Sustancia	Nombre	Fórmula estructural condensada	SMILES
B	Ácido 2-cloropropanoico	$\mathrm{CH_3CHClCOOH}$	`CC(Cl)C(=O)O`
C	Ácido 2-aminopropanoico (alanina)	$\mathrm{CH_3CH(NH_2)COOH}$	`CC(N)C(=O)O`
E	2-Hidroxipropanonitrilo (cianohidrina del acetaldehído)	$\mathrm{CH_3CH(OH)CN}$	`CC(O)C#N`
F	2-Aminopropanonitrilo	$\mathrm{CH_3CH(NH_2)CN}$	`CC(N)C#N`
G	Ácido 2-hidroxipropanoico (ácido láctico)	$\mathrm{CH_3CH(OH)COOH}$	`CC(O)C(=O)O`

Estos SMILES no especifican la estereoquímica. En condiciones de reacción aquirales, los productos quirales se obtienen como racematos.

3. **Clasificación de las reacciones:**

Flecha	Clasificación
A → B	Sustitución: cloración en el carbono adyacente al grupo carboxilo
B → G	Sustitución nucleófila: reemplazo del cloro por un grupo hidroxilo
B → C	Sustitución nucleófila por amoníaco; amonólisis
C → G	Desaminación nitrosativa, con reemplazo del grupo amino por un grupo hidroxilo
D → E	Adición nucleófila a un grupo carbonilo; formación de una cianohidrina
E → G	Hidrólisis de un nitrilo para dar un ácido carboxílico

Flecha	Clasificación
D → F	Condensación seguida de adición de cianuro; etapa de formación del aminonitrilo en la síntesis de Strecker
F → C	Hidrólisis de un nitrilo para dar un ácido carboxílico

El reactivo que falta para **C → G** es el ácido nitroso, $\mathrm{HNO_2}$, `ON=O`. El hidróxido de potasio acuoso produce inicialmente una sal de lactato en **B → G**; la acidificación da **G** libre.

4. **G tiene dos isómeros ópticos, que son enantiómeros:**

Isómero	SMILES estereoquímico
Ácido (S)-2-hidroxipropanoico	`C[C@H](O)C(=O)O`
Ácido (R)-2-hidroxipropanoico	`C[C@@H](O)C(=O)O`

Dentro de la familia de los ácidos hidroxicarboxílicos, el **ácido 3-hidroxipropanoico**, $\mathrm{HOCH_2CH_2COOH}$, `OCCC(=O)O`, también es un **isómero constitucional de posición** de G.

Solución

1. Identificación de A y D

Para **A**, una muestra de $100\ \mathrm{g}$ contiene

$$n(\mathrm{C}) = \frac{48.60}{12} = 4.050\ \mathrm{mol},$$

$$n(\mathrm{H}) = \frac{8.10}{1} = 8.10\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{O}) = \frac{43.30}{16} = 2.70625\ \mathrm{mol}.$$

Por tanto,

$$n(\mathrm{C}) : n(\mathrm{H}) : n(\mathrm{O}) = 1.4965 : 2.9931 : 1 \approx 3 : 6 : 2.$$

La fórmula empírica es, por tanto, $\mathrm{C_3H_6O_2}$, con una masa molar correspondiente a la fórmula empírica de

$$3(12) + 6(1) + 2(16) = 74\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

La formación de una sal de plata con óxido de plata(I) permite identificar un ácido carboxílico. Un múltiplo entero de esta fórmula empírica, $\mathrm{C_{3k}H_{6k}O_{2k}}$, tiene un solo grado de insaturación:

$$\mathrm{DBE} = 1 + 3k - \frac{6k}{2} = 1.$$

En consecuencia, solo puede contener un grupo carboxilo. La formación de su sal de plata reemplaza un hidrógeno ácido por molécula por plata, lo que aumenta la masa molar en

$$108 - 1 = 107\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Así pues,

$$n(\mathbf{A}) = \frac{(1.81 - 0.74)\ \mathrm{g}}{107\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.0100\ \mathrm{mol},$$

y

$$M(\mathbf{A}) = \frac{0.74\ \mathrm{g}}{0.0100\ \mathrm{mol}} = 74\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

La fórmula molecular coincide con la fórmula empírica. El ácido carboxílico de tres carbonos es el **ácido propanoico**, `CCC(=O)O`.

La reacción de formación de la sal es

$$2\,\mathrm{CH_3CH_2COOH} + \mathrm{Ag_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_3CH_2COOAg\,(s)} + \mathrm{H_2O}.$$

Aquí, el óxido de plata(I) se representa en forma iónica mediante `[Ag+].[Ag+].[O-2]`, el propanoato de plata mediante `CCC(=O)[O-].[Ag+]` y el agua mediante `O`. Estos SMILES iónicos especifican la composición, no la coordinación en estado sólido.

La sal de plata tiene una masa molar de

$$M(\mathrm{C_3H_5O_2Ag}) = 36 + 5 + 32 + 108 = 181\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

por lo que la masa de sal prevista es

$$0.0100\ \mathrm{mol} \times 181\ \mathrm{g\,mol^{-1}} = 1.81\ \mathrm{g},$$

lo que reproduce exactamente la cantidad obtenida indicada en el enunciado.

Para **D**, las cantidades correspondientes en $100\ \mathrm{g}$ son

$$\frac{54.54}{12} : \frac{9.09}{1} : \frac{36.37}{16} = 4.545 : 9.09 : 2.273125 \approx 2 : 4 : 1.$$

Su fórmula empírica es, por tanto, $\mathrm{C_2H_4O}$, con una masa molar correspondiente a la fórmula empírica de $44\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$.

La adición de hidrogenosulfito de sodio, $\mathrm{NaHSO_3}$, `[Na+].[O-]S(=O)O`, indica que se trata de un compuesto carbonílico. Cualquier múltiplo entero de $\mathrm{C_2H_4O}$ también tiene un solo grado de insaturación, de modo que hay un grupo carbonilo y se añade una unidad de hidrogenosulfito por molécula.

Puesto que

$$M(\mathrm{NaHSO_3}) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

la fracción másica de azufre en el aducto da

$$\frac{32}{M(\mathbf{D}) + 104} = 0.216.$$

Por tanto,

$$M(\mathbf{D}) = \frac{32}{0.216} - 104 = 44.1\ \mathrm{g\,mol^{-1}} \approx 44\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Así, D tiene la fórmula molecular $\mathrm{C_2H_4O}$. Un compuesto carbonílico de dos carbonos debe ser el aldehído **etanal**, `CC=O`.

Su reacción de adición es

$$\mathrm{CH_3CHO} + \mathrm{NaHSO_3} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3CH(OH)SO_3Na}.$$

El producto es el **1-hidroxietano-1-sulfonato de sodio**, `CC(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+]`. Su masa molar es $148\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$, lo que da

$$w(\mathrm{S}) = \frac{32}{148} \times 100\% = 21.6\%.$$

2. Identificación de B, C, E, F y G

Partir de D permite identificar G de la manera más directa.

La adición de **cianuro de hidrógeno**, `C#N`, al etanal sitúa los grupos hidroxilo y ciano en el carbono que pertenecía al grupo carbonilo. El producto E es, por tanto, el **2-hidroxipropanonitrilo**:

$$\mathbf{E}: \quad \mathrm{CH_3CH(OH)CN}.$$

La hidrólisis convierte el carbono del nitrilo en el carbono del carboxilo sin modificar el esqueleto carbonado. Por tanto, G es el **ácido 2-hidroxipropanoico**:

$$\mathbf{G}: \quad \mathrm{CH_3CH(OH)COOH}.$$

Para producir este G reemplazando el cloro por un grupo hidroxilo, B debe tener el cloro en el carbono 2:

$$\mathbf{B}: \quad \mathrm{CH_3CHClCOOH}.$$

El reemplazo de ese cloro por un grupo amino utilizando **amoníaco**, `N`, da C, la **alanina**:

$$\mathbf{C}: \quad \mathrm{CH_3CH(NH_2)COOH}.$$

Finalmente, el etanal reacciona con amoníaco y cianuro de hidrógeno para formar el aminonitrilo correspondiente F:

$$\mathbf{F}: \quad \mathrm{CH_3CH(NH_2)CN}.$$

La hidrólisis de su grupo nitrilo da alanina, lo que confirma de manera independiente tanto F como C.

3. Ecuaciones ajustadas y mecanismos de reacción

Las ecuaciones siguientes utilizan las formas moleculares orgánicas neutras, salvo cuando se muestra explícitamente una sal. La hidrólisis de nitrilos requiere condiciones acuosas ácidas o alcalinas adecuadas, generalmente con calentamiento; los estados de protonación durante la reacción dependen del pH.

A → B: α-cloración

$$\mathrm{CH_3CH_2COOH + Cl_2 \longrightarrow CH_3CHClCOOH + HCl}.$$

Se trata de la sustitución de un hidrógeno α por cloro, en las condiciones habituales para la α-halogenación de un ácido carboxílico. El cloro tiene el SMILES `ClCl`; el cloruro de hidrógeno tiene el SMILES `Cl`.

B → G: sustitución nucleófila hidrolítica

Con **hidróxido de potasio** acuoso, `[K+].[OH-]`, la neutralización y el desplazamiento del cloro dan

$$\mathrm{CH_3CHClCOOH + 2\,KOH \longrightarrow CH_3CH(OH)COOK + KCl + H_2O}.$$

El producto orgánico en la disolución alcalina es el **lactato de potasio**, `CC(O)C(=O)[O-].[K+]`. El cloruro de potasio es `[K+].[Cl-]`.

La acidificación posterior da ácido láctico libre:

$$\mathrm{CH_3CH(OH)COOK + HCl \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH + KCl}.$$

Un equivalente de hidróxido neutraliza el grupo carboxilo; otro lleva a cabo la sustitución. La sustitución puede representarse en forma iónica como

$$\mathrm{CH_3CHClCOO^- + OH^- \longrightarrow CH_3CH(OH)COO^- + Cl^-}.$$

Los iones que participan son:

- **2-Cloropropanoato:** `CC(Cl)C(=O)[O-]`
- **Hidróxido:** `[OH-]`
- **Lactato:** `CC(O)C(=O)[O-]`
- **Cloruro:** `[Cl-]`

En una descripción mediante un mecanismo $S_\mathrm{N}2$ directo, un par de electrones no enlazantes del oxígeno del hidróxido ataca al carbono α por el lado opuesto al cloro. El par de electrones del enlace carbono–cloro se desplaza hacia el cloro a medida que se forma el enlace carbono–oxígeno. Este desplazamiento directo invierte la configuración de un estereocentro individual. Como B se forma como racemato en condiciones aquirales, esta vía da G racémico.

B → C: amonólisis

$$\mathrm{CH_3CHClCOOH + 2\,NH_3 \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH + NH_4Cl}.$$

Se trata de una sustitución nucleófila. Una molécula de amoníaco aporta el grupo amino, mientras que otra acepta el protón liberado. El **cloruro de amonio** tiene el SMILES `[NH4+].[Cl-]`.

C → G: desaminación nitrosativa

$$\mathrm{CH_3CH(NH_2)COOH + HNO_2 \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH + N_2 + H_2O}.$$

El **ácido nitroso**, `ON=O`, reemplaza el grupo amino por un grupo hidroxilo con desprendimiento de **nitrógeno**, `N#N`. Este es el reactivo omitido en la flecha vertical del esquema.

D → E: formación de una cianohidrina

$$\mathrm{CH_3CHO + HCN \rightleftharpoons CH_3CH(OH)CN}.$$

Se trata de una adición nucleófila al grupo carbonilo. El mecanismo transcurre en dos etapas.

En primer lugar, el **ion cianuro**, `[C-]#N`, ataca al carbono electrófilo del carbonilo a través de su átomo de carbono. El par de electrones π del carbonilo se desplaza hacia el oxígeno:

$$\mathrm{CH_3CHO + CN^- \rightleftharpoons CH_3CH(O^-)CN}.$$

El intermedio es el **alcóxido de la cianohidrina**, `CC([O-])C#N`.

En segundo lugar, el alcóxido capta un protón del cianuro de hidrógeno:

$$\mathrm{CH_3CH(O^-)CN + HCN \rightleftharpoons CH_3CH(OH)CN + CN^-}.$$

El cianuro se regenera. Los cambios netos son la formación de un enlace carbono–carbono y la conversión del grupo carbonilo en un grupo alcohol.

El carbono del carbonilo tiene inicialmente una geometría trigonal plana. El ataque por sus dos caras es igualmente probable en un entorno aquiral, lo que produce los dos enantiómeros de E en cantidades iguales. Por tanto, la hidrólisis posterior del nitrilo da G racémico.

E → G: hidrólisis del nitrilo

$$\mathrm{CH_3CH(OH)CN + 2\,H_2O \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH + NH_3}.$$

El grupo nitrilo se hidroliza, a través de un intermedio amida, para dar un grupo carboxilo.

D → F: formación del aminonitrilo

$$\mathrm{CH_3CHO + NH_3 + HCN \longrightarrow CH_3CH(NH_2)CN + H_2O.}$$

Esta es la etapa de formación del aminonitrilo en la síntesis de Strecker. Comprende la condensación del etanal con amoníaco, seguida de la adición de cianuro. El intermedio de condensación es la **etanimina**, `CC=N`:

$$\mathrm{CH_3CHO + NH_3 \rightleftharpoons CH_3CH{=}NH + H_2O,}$$

seguida, en términos globales, de

$$\mathrm{CH_3CH{=}NH + HCN \longrightarrow CH_3CH(NH_2)CN.}$$

F → C: hidrólisis del nitrilo

$$\mathrm{CH_3CH(NH_2)CN + 2\,H_2O \longrightarrow CH_3CH(NH_2)COOH + NH_3.}$$

El grupo nitrilo se convierte en un grupo carboxilo mientras se conserva el grupo amino, lo que da alanina.

4. Isomería de G

El carbono central del ácido láctico está unido a cuatro grupos diferentes:

$$\mathrm{-OH,} \qquad \mathrm{-COOH,} \qquad \mathrm{-CH_3,} \qquad \mathrm{-H.}$$

Por tanto, es un centro estereogénico. Existen exactamente dos estereoisómeros con esta conectividad: el **ácido (S)-láctico**, `C[C@H](O)C(=O)O`, y el **ácido (R)-láctico**, `C[C@@H](O)C(=O)O`. Son imágenes especulares no superponibles: **isómeros ópticos, o enantiómeros**.

Sus proyecciones de Fischer pueden especificarse con precisión del siguiente modo. Sitúe el grupo carboxilo en la parte superior y el grupo metilo en la parte inferior:

Isómero	Grupo horizontal izquierdo	Grupo horizontal derecho
Ácido (S)-láctico	OH	H
Ácido (R)-láctico	H	OH

En estas proyecciones, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los enlaces verticales se alejan de él. El orden de prioridad es hidroxilo $>$ carboxilo $>$ metilo $>$ hidrógeno.

Los enantiómeros presentan rotaciones ópticas de igual magnitud y signo opuesto en condiciones de medida idénticas. Su mezcla equimolar es ópticamente inactiva.

Si también se contemplan los isómeros constitucionales, el otro ácido hidroxicarboxílico saturado de fórmula $\mathrm{C_3H_6O_3}$ es:

Nombre	Estructura	SMILES	Relación con G
Ácido 3-hidroxipropanoico	$\mathrm{HOCH_2CH_2COOH}$	`OCCC(=O)O`	Isómero de posición; aquiral

Si se admiten distintas disposiciones de los grupos funcionales, aparecen otros isómeros constitucionales. Algunos ejemplos son el **ácido metoxietanoico**, $\mathrm{CH_3OCH_2COOH}$, `COCC(=O)O`, y el **2-hidroxietanoato de metilo (glicolato de metilo)**, $\mathrm{HOCH_2COOCH_3}$, `COC(=O)CO`. Estos ilustran la **isomería de función**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Reacciones ácido-base de disoluciones 0.2 M A-H

Se dispone de las siguientes disoluciones 0.2 molares:

A: HCl	**B:** $\mathrm{HSO_4}^-$	**C:** $\mathrm{CH_3COOH}$	**D:** NaOH
E: $\mathrm{CO_3}^{2-}$	**F:** $\mathrm{CH_3COONa}$	**G:** $\mathrm{HPO_4}^{2-}$	**H:** $\mathrm{H_2SO_4}$

Cuestiones:

1. Determine la concentración de iones $\mathrm{H_3O^+}$ en la disolución **C**.
2. Determine el valor del pH de la disolución **A**.
3. Escriba una ecuación para la reacción química que tiene lugar cuando se hacen reaccionar las sustancias **B** y **E**, e indique los pares ácido-base conjugados.
4. Compare las propiedades ácido-base de las sustancias **A**, **B** y **C**, y determine cuál de ellas mostrará las propiedades más básicas. Justifique su decisión.
5. Escriba una ecuación química para la reacción entre las sustancias **B** y **G**, y explique el desplazamiento del equilibrio.
6. Escriba una ecuación química para la reacción entre las sustancias **C** y **E**, y explique el desplazamiento del equilibrio.
7. Calcule el volumen de disolución **D** necesario para neutralizar 20.0 $\mathrm{cm^3}$ de disolución **H**.
8. ¿Qué volumen ocuparía el cloruro de hidrógeno presente en un litro de disolución **A** si se encontrara en estado gaseoso a una presión de 202.65 kPa y una temperatura de 37 °C?

Constantes de ionización:

$$\mathrm{CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{a} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\mathrm{H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{a} = 4.4 \times 10^{-7}$$

$$\mathrm{HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{a} = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$\mathrm{HSO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{a} = 1.7 \times 10^{-2}$$

$$\mathrm{HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+} \qquad K_\mathrm{a} = 4.4 \times 10^{-13}$$

Masas atómicas relativas:

$A_\mathrm{r}(\mathrm{Na}) = 23; \quad A_\mathrm{r}(\mathrm{S}) = 32; \quad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16.$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. $\boxed{[\mathrm{H_3O^+}] = 1.9 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}$.
2. $\boxed{\mathrm{pH} = 0.70}$.
3. $\mathrm{HSO_4}^- + \mathrm{CO_3}^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{SO_4}^{2-} + \mathrm{HCO_3}^-$. Pares conjugados: $\mathrm{HSO_4}^-/\mathrm{SO_4}^{2-}$ y $\mathrm{HCO_3}^-/\mathrm{CO_3}^{2-}$.

4. Fuerza ácida: $\boxed{A > B > C}$. **C tiene el pH más alto y es la menos ácida; B es anfiprótica.** Estas distinciones corresponden a dos posibles interpretaciones de «propiedades más básicas».
5. $\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{HPO_4^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{SO_4^{2-}} + \mathrm{H_2PO_4^-}$, con el equilibrio desplazado hacia los productos. No se proporciona la constante necesaria para calcular su constante de equilibrio.
6. $\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{CO_3^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{HCO_3^-}$, con $\boxed{K = 3.8 \times 10^5}$, con el equilibrio muy desplazado hacia los productos. Con suficiente ácido, una reacción posterior libera $\mathrm{CO_2}$.
7. $\boxed{V_D = 40.0\ \mathrm{cm^3}}$.
8. $\boxed{V \approx 2.54\ \mathrm{dm^3}}$, considerando el gas como ideal.

Solución

Los nombres de las especies y los SMILES utilizados en las respuestas y los cálculos se recogen a continuación. Los SMILES representan la conectividad y las cargas formales; no muestran la solvatación acuosa, la deslocalización por resonancia ni el sentido de la transferencia de protones. Los puntos separan los componentes iónicos de las sales.

Especie	Nombre	SMILES
HCl	Cloruro de hidrógeno	`Cl`
$\mathrm{HSO_4^-}$	Ion hidrogenosulfato	`O=S(=O)(O)[O-]`
$\mathrm{CH_3COOH}$	Ácido acético	`CC(=O)O`
NaOH	Hidróxido de sodio	`[Na+].[OH-]`
$\mathrm{CO_3^{2-}}$	Ion carbonato	`O=C([O-])[O-]`
$\mathrm{CH_3COONa}$	Acetato de sodio	`CC(=O)[O-].[Na+]`
$\mathrm{HPO_4^{2-}}$	Ion hidrogenofosfato	`O=P(O)([O-])[O-]`
$\mathrm{H_2SO_4}$	Ácido sulfúrico	`O=S(=O)(O)O`
$\mathrm{H_2O}$	Agua	`O`
$\mathrm{H_3O^+}$	Ion hidronio	`[OH3+]`
$\mathrm{Cl^-}$	Ion cloruro	`[Cl-]`
$\mathrm{CH_3COO^-}$	Ion acetato	`CC(=O)[O-]`
$\mathrm{SO_4^{2-}}$	Ion sulfato	`O=S(=O)([O-])[O-]`
$\mathrm{HCO_3^-}$	Ion hidrogenocarbonato	`O=C(O)[O-]`
$\mathrm{H_2CO_3}$	Ácido carbónico	`O=C(O)O`
$\mathrm{CO_2}$	Dióxido de carbono	`O=C=O`
$\mathrm{H_2PO_4^-}$	Ion dihidrogenofosfato	`O=P(O)(O)[O-]`
$\mathrm{PO_4^{3-}}$	Ion fosfato	`O=P([O-])([O-])[O-]`
$\mathrm{Na_2SO_4}$	Sulfato de sodio	`[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]`

En los cálculos se utiliza la aproximación habitual basada en concentraciones para los equilibrios acuosos.

1. Concentración de hidronio en C

El ácido acético se disocia según

$$\mathrm{CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+}.$$

Sean $c_0 = 0.2\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$ y $x = [\mathrm{H_3O^+}]$. Despreciando la contribución muy pequeña del agua,

$$[\mathrm{CH_3COO^-}] = x, \qquad [\mathrm{CH_3COOH}] = c_0 - x.$$

Por tanto,

$$K_a = \frac{x^2}{c_0 - x} = 1.8 \times 10^{-5}.$$

Al resolver la ecuación de segundo grado se obtiene

$$x = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_0}}{2} = 1.8884 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{[\mathrm{H_3O^+}] \approx 1.9 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}.$$

La aproximación $x \approx \sqrt{K_a c_0}$ da el mismo resultado redondeado. Solo se disocia el 0.94% del ácido, por lo que dicha aproximación está justificada.

2. pH de A

El cloruro de hidrógeno es un ácido fuerte y está prácticamente ionizado por completo:

$$\mathrm{HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-}.$$

En consecuencia,

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 0.2\ \mathrm{mol\,dm^{-3}},$$

y

$$\boxed{\mathrm{pH} = -\log_{10}(0.2) = 0.699 \approx 0.70}.$$

3. Reacción entre B y E; pares conjugados

El hidrogenosulfato cede un protón al carbonato:

$$\boxed{\mathrm{HSO_4^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + HCO_3^-}}.$$

Los pares ácido-base conjugados, escritos con el ácido en primer lugar, son

$$\underbrace{\mathrm{HSO_4^-/SO_4^{2-}}}_{\text{donador de protones y su base conjugada}} \quad , \quad \underbrace{\mathrm{HCO_3^-/CO_3^{2-}}}_{\text{ácido conjugado y aceptor de protones}} \quad .$$

La constante de equilibrio de esta transferencia de protones es

$$K = \frac{K_a(\mathrm{HSO_4^-})}{K_a(\mathrm{HCO_3^-})} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{4.7 \times 10^{-11}} = 3.6 \times 10^{8}.$$

Por ello, la reacción está muy desplazada hacia los productos.

Si se aportan al menos dos equivalentes de hidrogenosulfato por ion carbonato, es posible una segunda transferencia de protones:

$$\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{HCO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{SO_4^{2-}} + \mathrm{H_2CO_3},$$

seguida de

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}.$$

El par conjugado adicional es $\mathrm{H_2CO_3/HCO_3^-}$. Si el dióxido de carbono se desprende, la reacción global es

$$2\,\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{CO_3^{2-}} \longrightarrow 2\,\mathrm{SO_4^{2-}} + \mathrm{CO_2}\uparrow + \mathrm{H_2O}.$$

4. Propiedades ácido-base de A, B y C

Sus fuerzas ácidas disminuyen en el orden

$$\boxed{\mathrm{HCl} > \mathrm{HSO_4^-} > \mathrm{CH_3COOH}}.$$

El cloruro de hidrógeno es un ácido fuerte. El hidrogenosulfato tiene $K_a = 1.7 \times 10^{-2}$, mientras que el ácido acético tiene un valor mucho menor, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

Para concentraciones analíticas iguales, sus concentraciones aproximadas de hidronio y sus valores de pH son:

Disolución	$[\mathrm{H_3O^+}]$, $\mathrm{mol\,dm^{-3}}$	pH
A	0.200	0.70
B	0.0504	1.30
C	0.00189	2.72

Para B, el valor se obtiene de $x^2/(0.2 - x) = 1.7 \times 10^{-2}$.

Por tanto, **si «más básica» significa el pH más alto entre las tres disoluciones, la respuesta es C**. No obstante, las tres disoluciones son ácidas.

Existe otra distinción: **B es anfiprótica** según la clasificación ácido-base habitual en medio acuoso. Puede ceder un protón,

$$\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{SO_4^{2-}} + \mathrm{H_3O^+},$$

o aceptar un protón en un medio suficientemente ácido,

$$\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{H_3O^+} \rightleftharpoons \mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{H_2O}.$$

En consecuencia, B es la respuesta si se pretende identificar la especie que presenta tanto comportamiento ácido como básico. El carácter anfiprótico por sí solo no permite establecer un orden de basicidad intrínseca como aceptor de protones.

5. Reacción entre B y G

El hidrogenosulfato actúa como donador de protones y el hidrogenofosfato como aceptor de protones:

$$\boxed{\mathrm{HSO_4^-} + \mathrm{HPO_4^{2-}} \rightleftharpoons \mathrm{SO_4^{2-}} + \mathrm{H_2PO_4^-}}.$$

El equilibrio está desplazado hacia los productos porque el dihidrogenofosfato es un ácido más débil que el hidrogenosulfato: la transferencia de protones produce el par ácido-base más débil.

La constante de equilibrio sería

$$K = \frac{[\mathrm{SO_4}^{2-}][\mathrm{H_2PO_4}^{-}]}{[\mathrm{HSO_4}^{-}][\mathrm{HPO_4}^{2-}]} = \frac{K_a(\mathrm{HSO_4}^{-})}{K_a(\mathrm{H_2PO_4}^{-})}.$$

Sin embargo, no se proporciona $K_a(\mathrm{H_2PO_4}^{-})$. El valor tabulado 4.4×10^{-13} describe

$$\mathrm{HPO_4}^{2-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{PO_4}^{3-} + \mathrm{H_3O}^{+},$$

y no puede utilizarse como denominador para la reacción solicitada. Por tanto, el sentido indicado anteriormente se basa en la relación cualitativa entre las fuerzas ácidas; no es posible calcular un valor numérico de la constante de equilibrio únicamente a partir de la tabla proporcionada.

6. Reacción entre C y E

El ácido acético transfiere un protón al carbonato:

$$\boxed{\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{CO_3}^{2-} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO}^{-} + \mathrm{HCO_3}^{-}}.$$

Su constante de equilibrio es

$$K = \frac{K_a(\mathrm{CH_3COOH})}{K_a(\mathrm{HCO_3}^{-})} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.7 \times 10^{-11}} = \boxed{3.8 \times 10^{5}}.$$

Por consiguiente, el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha. El ácido acético es mucho más fuerte que el hidrogenocarbonato como donador de protones.

Con ácido acético adicional, el hidrogenocarbonato también acepta un protón:

$$\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{HCO_3}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO}^{-} + \mathrm{H_2CO_3}.$$

Para esta etapa,

$$K = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 41,$$

por lo que también está desplazada hacia los productos. La formación y el desprendimiento de dióxido de carbono desplazan aún más la reacción:

$$\mathrm{H_2CO_3} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}.$$

Con dos equivalentes de ácido por ion carbonato, la reacción global es

$$\boxed{2\,\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{CO_3}^{2-} \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_3COO}^{-} + \mathrm{CO_2}\uparrow + \mathrm{H_2O}}.$$

7. Volumen de D necesario para neutralizar H

La neutralización completa requiere dos moles de hidróxido de sodio por mol de ácido sulfúrico:

$$\mathrm{H_2SO_4} + 2\,\mathrm{NaOH} \longrightarrow \mathrm{Na_2SO_4} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

La cantidad de ácido sulfúrico es

$$n(\mathrm{H_2SO_4}) = 0.2\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} \times 20.0 \times 10^{-3}\ \mathrm{dm^3} = 4.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

Por consiguiente,

$$n(\mathrm{NaOH}) = 8.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol},$$

y

$$V_D = \frac{8.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{0.2\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}} = 0.0400\ \mathrm{dm^3}.$$

Por tanto,

$$\boxed{V_D = 40.0\ \mathrm{cm^3}}.$$

La molaridad común se cancela, por lo que el volumen de base necesario es exactamente el doble del volumen de ácido en las condiciones indicadas.

8. Volumen de cloruro de hidrógeno gaseoso

Un litro de disolución A contiene el equivalente de

$$n(\mathrm{HCl}) = 0.2\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} \times 1\ \mathrm{dm^3} = 0.2\ \mathrm{mol}.$$

Utilizando la ecuación de los gases ideales,

$$V = \frac{nRT}{p},$$

con

$$T = 37 + 273.15 = 310.15\ \mathrm{K}, \qquad R = 8.314\ \mathrm{kPa\,dm^3\,mol^{-1}\,K^{-1}},$$

se obtiene

$$V = \frac{(0.2)(8.314)(310.15)}{202.65}\ \mathrm{dm^3} = 2.5449\ \mathrm{dm^3}.$$

Por ello,

$$\boxed{V \approx 2.54\ \mathrm{dm^3}},$$

o aproximadamente $2.5\ \mathrm{L}$.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Mezcla de dos compuestos orgánicos oxigenados

Una mezcla contiene dos compuestos orgánicos, **A** y **B**. Ambos contienen oxígeno en sus moléculas y pueden mezclarse entre sí en cualquier proporción. La oxidación de esta mezcla bajo enfriamiento produce una única sustancia **C**, que se combina con $\mathrm{NaHSO_3}$. La relación entre la masa molar de la sustancia formada en la reacción con $\mathrm{NaHSO_3}$ y la de la sustancia **C** es igual a 2.7931.

La mezcla de las sustancias **A** y **B** se quema en presencia de una cantidad estequiométrica de aire (20 % de $\mathrm{O_2}$ y 80 % de $\mathrm{N_2}$ en volumen) en un eudiómetro, para producir una mezcla de gases con un volumen total de $5.432\ \mathrm{dm^3}$ en condiciones normales de temperatura y presión. Tras hacer burbujear la mezcla gaseosa a través de una disolución de $\mathrm{Ba(OH)_2}$, su volumen disminuye un 15.46 %.

Cuestiones:

4.1 Escriba las fórmulas estructurales de las sustancias **A** y **B**.

4.2 Calcule la relación molar de las sustancias **A** y **B** en la mezcla.

$$A_\mathrm{r}(\mathrm{C}) = 12; \qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{O}) = 16; \qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{S}) = 32; \qquad A_\mathrm{r}(\mathrm{Na}) = 23.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **4.1** Los compuestos previstos son **A: propan-2-ol**, $\mathrm{CH_3CH(OH)CH_3}$, SMILES `CC(O)C`, y **B: propan-2-ona (acetona)**, $\mathrm{CH_3COCH_3}$, SMILES `CC(=O)C`. Las etiquetas pueden intercambiarse.
- **4.2** Con estas etiquetas,

  $$\boxed{n(A) : n(B) \approx 1 : 4.}$$

  El uso directo del porcentaje impreso da $1 : 3.94$; la relación sencilla $1 : 4$ reproduce el porcentaje indicado tras el redondeo.

Solución

4.1 — Identificación de los compuestos

Un aldehído o una cetona normalmente adiciona una unidad fórmula de hidrogenosulfito de sodio, $\mathrm{NaHSO_3}$, SMILES `[Na+].[O-]S(=O)O`, por grupo carbonilo, sin eliminar otra molécula.

Tomando $A_\mathrm{r}(\mathrm{H}) = 1$,

$$M(\mathrm{NaHSO_3}) = 23 + 1 + 32 + 3(16) = 104\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Para un compuesto monocarbonílico **C**,

$$\frac{M(C) + 104}{M(C)} = 2.7931,$$

por lo que

$$M(C) = \frac{104}{1.7931} = 58.0001\ldots\ \mathrm{g\,mol^{-1}} \approx 58.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Los aldehídos y las cetonas habituales que pueden corresponder a esta masa molar tienen la fórmula $\mathrm{C_3H_6O}$:

- Propanal, $\mathrm{CH_3CH_2CHO}$, SMILES `CCC=O`.
- Propan-2-ona (acetona), $\mathrm{CH_3COCH_3}$, SMILES `CC(=O)C`.

En las condiciones de oxidación convencionales que se presuponen aquí, un aldehído sigue oxidándose. El propanal daría ácido propanoico, SMILES `CCC(=O)O`:

$$\mathrm{CH_3CH_2CHO + [O] \longrightarrow CH_3CH_2COOH}.$$

La acetona, sin embargo, permanece inalterada ante una oxidación suave. Por tanto, la mezcla prevista consiste en acetona y el alcohol secundario que se oxida a acetona: propan-2-ol.

Asignando **A** al propan-2-ol y **B** a la acetona,

$$\mathrm{CH_3CH(OH)CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3COCH_3 + H_2O}.$$

Aquí, $[\mathrm{O}]$ representa un equivalente de átomo de oxígeno aportado por el oxidante no especificado; el agua tiene el SMILES `O`. La acetona original permanece, de modo que el único producto orgánico es **C = B**, acetona. Estos dos líquidos son miscibles entre sí en todas las proporciones.

La acetona forma el compuesto de adición con bisulfito:

$$\mathrm{CH_3COCH_3 + NaHSO_3 \rightleftharpoons (CH_3)_2C(OH)SO_3Na.}$$

El producto es **2-hidroxipropano-2-sulfonato de sodio**, SMILES `CC(C)(O)S(=O)(=O)[O-].[Na+]`. Su fórmula es $\mathrm{C_3H_7NaO_4S}$, y

$$M = 3(12) + 7 + 23 + 4(16) + 32 = 162\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Esto verifica la relación indicada:

$$\frac{162}{58} = 2.793103\ldots \approx 2.7931.$$

4.2 — Relación molar

Las ecuaciones de combustión ajustadas son

$$\mathrm{2\,CH_3CH(OH)CH_3 + 9\,O_2 \longrightarrow 6\,CO_2 + 8\,H_2O},$$
$$\mathrm{CH_3COCH_3 + 4\,O_2 \longrightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O}.$$

Los gases pertinentes son oxígeno, SMILES `O=O`; nitrógeno, SMILES `N#N`; y dióxido de carbono, SMILES `O=C=O`. Si se consideran los volúmenes de gas indicados en condiciones normales de temperatura y presión como volúmenes de gas seco, se excluye el agua de combustión. Como la cantidad de aire es estequiométrica, no queda oxígeno: los gases medidos son dióxido de carbono y nitrógeno.

El hidróxido de bario elimina el dióxido de carbono:

$$\mathrm{CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O}.$$

El hidróxido de bario tiene como SMILES de su unidad fórmula `[Ba+2].[OH-].[OH-]`; el carbonato de bario tiene como SMILES de su unidad fórmula `[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]`.

En consecuencia,

$$V(\mathrm{CO_2}) = 0.1546(5.432) = 0.8397872\ \mathrm{dm^3} \approx 0.8398\ \mathrm{dm^3},$$
$$V(\mathrm{N_2}) = 5.432 - 0.8397872 \approx 4.592\ \mathrm{dm^3}.$$

Sean $x = n(A)$ e $y = n(B)$, ambos en moles. Las ecuaciones de combustión dan

$$n(\mathrm{CO_2}) = 3x + 3y, \qquad n(\mathrm{O_2}) = \frac{9}{2}x + 4y.$$

El aire contiene cuatro moles de nitrógeno por mol de oxígeno, por lo que

$$n(\mathrm{N_2}) = 4\left(\frac{9}{2}x + 4y\right) = 18x + 16y.$$

Las fracciones volumétricas de los gases son iguales a sus fracciones molares a la misma temperatura y presión. Por tanto,

$$0.1546 = \frac{3x + 3y}{(3x + 3y) + (18x + 16y)} = \frac{3(x + y)}{21x + 19y}.$$

Reordenando,

$$3.2466x + 2.9374y = 3x + 3y,$$
$$0.2466x = 0.0626y,$$

y, por consiguiente,

$$\frac{y}{x} = \frac{0.2466}{0.0626} = 3.9393\ldots.$$

Así pues, los valores impresos dan $n(A) : n(B) = 1 : 3.94$. Para comprobar la relación sencilla prevista $1 : 4$,

$$\frac{V(\mathrm{CO_2})}{V_{\text{total}}} = \frac{3(1+4)}{21+19(4)} = \frac{15}{97},$$

lo que corresponde a

$$15.4639\ldots\,\% = 15.46\% \quad \text{tras el redondeo.}$$

Con el volumen total indicado, esto da

$$V(\mathrm{CO_2}) = \frac{15}{97}(5.432) = 0.840\ \mathrm{dm^3},$$

en concordancia con los datos de absorción. Por tanto,

$$\boxed{n(\text{propan-2-ol}) : n(\text{acetona}) \approx 1 : 4.}$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Mezcla de dos metales: hidruros, hidróxidos y un precipitado

Una mezcla de dos metales situados en grupos diferentes de la tabla periódica de Mendelejev reaccionó al calentarse con 56 cm³ de hidrógeno (medidos en condiciones normales de presión y temperatura, STP) para producir dos compuestos iónicos. Estos compuestos se hicieron reaccionar con 270 mg de agua, pero solo reaccionó un tercio del agua. Se formó una disolución básica cuyo contenido de hidróxidos era del 30 % en masa y, al mismo tiempo, se depositó un precipitado cuya masa representaba el 59.05 % de la masa total de los productos formados en la reacción. Tras la filtración, se calentó el precipitado y su masa disminuyó en 27 mg.

Cuando se añadió una cantidad estequiométrica de carbonato de amonio a la disolución básica, se obtuvo un precipitado poco soluble, al mismo tiempo se liberó amoníaco y el contenido de hidróxidos en la disolución disminuyó al 16.81 %.

Problema:

5.1 Determine los metales de la mezcla inicial y sus masas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **5.1** La composición prevista es **sodio,** Na**: aproximadamente** $23\ \mathrm{mg}$, y **calcio,** Ca**: aproximadamente** $80\ \mathrm{mg}$.

Solución

5.1

Utilice el volumen molar convencional en condiciones STP, $22\,400\,\mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$, y masas molares redondeadas.

La formación de hidruros iónicos sugiere un metal alcalino A y un metal alcalinotérreo B, que forman AH y $\mathrm{BH_2}$. Su hidrólisis produce los hidróxidos correspondientes e hidrógeno.

El hidrógeno consumido en la formación de los hidruros es

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{56}{22\,400} = 2.50 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}.$$

Por tanto, los hidruros contienen $5.00\,\mathrm{mmol}$ de hidrógeno en forma de hidruro. Cada mol de hidrógeno en forma de hidruro consume un mol de agua durante la hidrólisis, lo que concuerda con

$$m(\mathrm{H_2O})_{\mathrm{reacted}} = \frac{270}{3} = 90\,\mathrm{mg}, \qquad n(\mathrm{H_2O})_{\mathrm{reacted}} = \frac{90}{18} = 5.00\,\mathrm{mmol}.$$

Por tanto, el agua que no ha reaccionado tiene una masa de

$$270 - 90 = 180\,\mathrm{mg}.$$

Los hidróxidos formados contienen un total de $5.00\,\mathrm{mmol}$ de grupos hidróxido.

Identificación del hidróxido precipitado.

Sea S la masa de los hidróxidos disueltos. La disolución inicial contiene un 30% de hidróxidos en masa:

$$\frac{S}{S + 180} = 0.30, \qquad S = 77.14\,\mathrm{mg} \simeq 77\,\mathrm{mg}.$$

Interprete el 59.05% indicado como la fracción que representa el precipitado respecto al **conjunto de los hidróxidos producidos**. Si su masa es P,

$$\frac{P}{P + S} = 0.5905, \qquad P = \frac{0.5905}{0.4095}(77.14) = 111.24\,\mathrm{mg}.$$

Un hidróxido alcalinotérreo pierde un mol de agua por mol al calentarse para formar su óxido. En consecuencia,

$$n\big(\mathrm{B(OH)_2}\big)_{\mathrm{precipitated}} = \frac{27\,\mathrm{mg}}{18\,\mathrm{mg\,mmol^{-1}}} = 1.50\,\mathrm{mmol}.$$

Su masa molar deducida es

$$M\big(\mathrm{B(OH)_2}\big) = \frac{111.24\,\mathrm{mg}}{1.50\,\mathrm{mmol}} = 74.16\,\mathrm{g\,mol^{-1}},$$

por lo que

$$M(B) \simeq 74.16 - 2(17) = 40.16\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Esto identifica al **calcio**. La reacción térmica es

$$\mathrm{Ca(OH)_2\,(s)} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{CaO\,(s)} + \mathrm{H_2O\,(g)}.$$

El precipitado contiene $2(1.50) = 3.00\,\mathrm{mmol}$ de grupos hidróxido, por lo que quedan $2.00\,\mathrm{mmol}$ en disolución.

Identificación del metal alcalino disuelto y determinación de las cantidades.

Exprese las cantidades disueltas como $x\,\mathrm{mmol}$ de $\mathrm{Ca(OH)_2}$ e $y\,\mathrm{mmol}$ de AOH. Entonces

$$y + 2x = 2.00.$$

La adición de carbonato se interpreta como estequiométrica respecto al calcio disuelto:

$$\mathrm{Ca(OH)_2\,(aq) + (NH_4)_2CO_3\,(aq) \longrightarrow CaCO_3\,(s) + 2\,NH_3\,(g) + 2\,H_2O\,(l)}.$$

Para $x\,\mathrm{mmol}$ de hidróxido de calcio, esto elimina aproximadamente $74x\,\mathrm{mg}$ de hidróxido disuelto y produce $36x\,\mathrm{mg}$ de agua. El hidróxido restante es AOH.

Usando $S \simeq 77\,\mathrm{mg}$, la fracción másica final da

$$\frac{77 - 74x}{180 + 36x + 77 - 74x} \simeq 0.1681.$$

Por tanto,

$$x \simeq 0.500, \qquad y = 2.00 - 2x \simeq 1.00.$$

El hidróxido alcalino restante tiene una masa de

$$m(\mathrm{AOH}) \simeq 77 - 74(0.500) = 40.0\,\mathrm{mg}.$$

De ahí que

$$M(\mathrm{AOH}) \simeq \frac{40.0\,\mathrm{mg}}{1.00\,\mathrm{mmol}} = 40.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}},$$

y

$$M(A) \simeq 40.0 - 17.0 = 23.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

Así pues, A es **sodio**.

En consecuencia, las cantidades iniciales de los metales son

$$n(\mathrm{Na}) \simeq 1.00\,\mathrm{mmol}, \qquad n(\mathrm{Ca}) \simeq 1.50 + 0.500 = 2.00\,\mathrm{mmol}.$$

Sus masas son

$$\boxed{m(\mathrm{Na}) \simeq 23\,\mathrm{mg}}, \qquad \boxed{m(\mathrm{Ca}) \simeq 80\,\mathrm{mg}}.$$

Ecuaciones de reacción y comprobaciones numéricas.

Formación de los hidruros:

$$\mathrm{2\,Na\,(s) + H_2\,(g) \xrightarrow{\Delta} 2\,NaH\,(s)}$$
$$\mathrm{Ca\,(s) + H_2\,(g) \xrightarrow{\Delta} CaH_2\,(s)}.$$

Hidrólisis:

$$\mathrm{NaH\,(s) + H_2O\,(l) \longrightarrow NaOH\,(aq) + H_2\,(g)}$$
$$\mathrm{CaH_2\,(s) + 2\,H_2O\,(l) \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2\,(g)}.$$

Las cantidades propuestas consumen

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{1.00}{2} + 2.00 = 2.50\,\mathrm{mmol},$$

lo que corresponde a $56\,\mathrm{cm^3}$, y

$$n(\mathrm{H_2O}) = 1.00 + 2(2.00) = 5.00\,\mathrm{mmol} = 90\,\mathrm{mg}.$$

El primer filtrado contiene aproximadamente $40\,\mathrm{mg}$ de hidróxido de sodio, $37\,\mathrm{mg}$ de hidróxido de calcio y $180\,\mathrm{mg}$ de agua:

$$w_{\mathrm{hydroxides}} = \frac{40 + 37}{40 + 37 + 180} \times 100\% = 29.96\% \simeq 30\%.$$

El precipitado de $1.50\,\mathrm{mmol}$ de hidróxido de calcio pesa aproximadamente $111\,\mathrm{mg}$ y pierde $27\,\mathrm{mg}$ de agua al calentarse.

La precipitación del carbonato elimina el hidróxido de calcio disuelto y genera $18\,\mathrm{mg}$ de agua. Por tanto, la disolución final contiene $40\,\mathrm{mg}$ de hidróxido de sodio y $198\,\mathrm{mg}$ de agua:

$$w_{\mathrm{hydroxides,final}} = \frac{40}{40 + 198} \times 100\% = 16.8067\% \simeq 16.81\%.$$

Las sustancias moleculares e iónicas utilizadas anteriormente tienen los siguientes SMILES. Para los compuestos iónicos, estos especifican los iones constituyentes, no la red cristalina ni la hidratación en medio acuoso.

Sustancia	Fórmula	SMILES
Hidrógeno	$\mathrm{H_2}$	`[H][H]`
Agua	$\mathrm{H_2O}$	`O`
Hidruro de sodio	NaH	`[Na+].[H-]`
Hidruro de calcio	$\mathrm{CaH_2}$	`[Ca+2].[H-].[H-]`
Hidróxido de sodio	NaOH	`[Na+].[OH-]`
Hidróxido de calcio	$\mathrm{Ca(OH)_2}$	`[Ca+2].[OH-].[OH-]`
Óxido de calcio	CaO	`[Ca+2].[O-2]`
Carbonato de amonio	$\mathrm{(NH_4)_2CO_3}$	`[NH4+].[NH4+].[O-]C(=O)[O-]`
Carbonato de calcio	$\mathrm{CaCO_3}$	`[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]`
Amoníaco	$\mathrm{NH_3}$	`N`

La solución se comprobó con la solución oficial.