

IChO 1975

Problemas teóricos y soluciones · Veszprém, Hungría · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1975/

Problema 1: Cristalización del alumbre por evaporación

¿Cuántos gramos de alumbre $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ cristalizan a partir de 320 g de una disolución de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ saturada a 20 °C si se evaporan 160 g de agua de la disolución a 20 °C?

(La disolución saturada a 20 °C contiene un 5.50 % en masa de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.)

Masas atómicas relativas:

$A_r(\text{K}) = 39.10$; $A_r(\text{Al}) = 26.98$; $A_r(\text{S}) = 32.06$; $A_r(\text{O}) = 16.0$; $A_r(\text{H}) = 1.01$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. Cristalizan 18.0 g de alumbre potásico, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Solución

1. El alumbre potásico es sulfato de aluminio y potasio dodecahidratado. Su SMILES estequiométrico con componentes desconectados es $[\text{K}+] \cdot [\text{Al}+3] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. Este representa su composición; no especifica la red cristalina ni la geometría de coordinación. El agua, H_2O , tiene el SMILES O .

Las masas molares calculadas a partir de las masas atómicas proporcionadas son

$$\begin{aligned} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) &= 39.10 + 26.98 + 2(32.06 + 4 \times 16.0) \\ &= 258.20 \text{ g mol}^{-1}, \end{aligned}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2(1.01) + 16.0 = 18.02 \text{ g mol}^{-1},$$

$$\begin{aligned} M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}) &= 258.20 + 12(18.02) \\ &= 474.44 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto, la fracción másica de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ anhidro en los cristales es

$$f = \frac{258.20}{474.44}.$$

Inicialmente, la disolución contiene

$$m_0(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 0.0550(320 \text{ g}) = 17.60 \text{ g}.$$

Sea x la masa de cristales hidratados formados. La evaporación elimina 160 g de agua y la cristalización retira x del líquido, por lo que la disolución restante tiene una masa de

$$m_{\text{disolución}} = 320 \text{ g} - 160 \text{ g} - x = 160 \text{ g} - x.$$

Los cristales retiran x de sal anhidra, junto con su agua de cristalización. Como la disolución restante está saturada a 20 °C, su fracción másica de sal sigue siendo 0.0550. Por tanto,

$$17.60 \text{ g} - \frac{258.20}{474.44}x = 0.0550(160 \text{ g} - x).$$

Al resolver,

$$x = \frac{17.60 \text{ g} - 0.0550(160 \text{ g})}{\frac{258.20}{474.44} - 0.0550} = 17.99 \text{ g} \approx \boxed{18.0 \text{ g}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Composición de una aleación de Al-Zn-Si-Cu

Una aleación preparada con fines experimentales contiene aluminio, zinc, silicio y cobre. Si se disuelven 1000 mg de la aleación en ácido clorhídrico, se desprenden 843 cm³ de hidrógeno (0 °C, 101.325 kPa) y quedan 170 mg de un residuo sin disolver. Una muestra de 500 mg de la aleación, al reaccionar con una disolución de NaOH, produce 517 cm³ de hidrógeno en las condiciones anteriores y, en este caso, también queda una fracción sin disolver.

Problema:

2.1 Calcule la composición de la aleación en % en masa.

Masas atómicas relativas:

$$A_r(\text{Al}) = 26.98; \quad A_r(\text{Zn}) = 65.37; \quad A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{Cu}) = 63.55.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

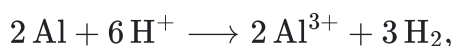
- **2.1** La aleación contiene aproximadamente **61.8% de aluminio, 21.2% de zinc, 12.0% de silicio y 5.0% de cobre en masa.**

Solución

2.1

El aluminio y el zinc se disuelven en ácido clorhídrico y liberan hidrógeno. El silicio y el cobre permanecen sin disolver, por lo que los 170 mg de residuo del tratamiento con ácido están constituidos por estos dos elementos.

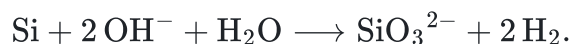
Las reacciones iónicas netas ajustadas son





Las especies son los iones hidrógeno $[\text{H}^+]$, los iones aluminio(III) $[\text{Al}^{3+}]$, los iones zinc(II) $[\text{Zn}^{2+}]$ y el hidrógeno $[\text{H}]$.

En una disolución de hidróxido de sodio, el aluminio y el zinc se disuelven debido a su comportamiento anfótero; el silicio también reacciona y libera hidrógeno. El cobre permanece sin disolver. Las ecuaciones ajustadas son



Aquí, el hidróxido es $[\text{OH}^-]$ y el agua es O . Los productos son tetrahidroxoaluminato(III), $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$; tetrahidroxozincato(II), $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$; y, formalmente, metasilicato, $[\text{SiO}_3]^{2-}$. Los dos hidroxocomplejos tienen centros metálicos tetraédricos, lo que estas representaciones SMILES no especifican. La ecuación del silicio utiliza la representación convencional del metasilicato; la hidratación y la especiación en disolución acuosa no modifican la cantidad de hidrógeno producida.

Así, cada mol de aluminio produce $3/2$ mol de hidrógeno en cualquiera de los dos medios, cada mol de zinc produce 1 mol y cada mol de silicio produce 2 mol únicamente en medio alcalino.

Se toma como **base 1.000 g de aleación** y se utiliza el volumen molar del gas en las condiciones indicadas,

$$V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

El experimento en medio alcalino, escalado de 500 mg a 1000 mg de aleación, produciría

$$V_{\text{alkali}} = 2(517) = 1034 \text{ cm}^3.$$

Como el aluminio y el zinc producen las mismas cantidades de hidrógeno en ambos medios, el exceso se atribuye íntegramente al silicio:

$$\Delta V = 1034 - 843 = 191 \text{ cm}^3 = 0.191 \text{ dm}^3.$$

Por consiguiente,

$$n_{\text{Si}} = \frac{\Delta V}{2V_m} = \frac{0.191}{2(22.414)} = 4.26073 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$m_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} M_{\text{Si}} = (4.26073 \times 10^{-3})(28.09) = 0.119684 \text{ g}.$$

El resto del residuo del tratamiento con ácido es cobre:

$$m_{\text{Cu}} = 0.170 - 0.119684 = 0.050316 \text{ g}.$$

Por tanto, la masa total de aluminio y zinc es

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{Zn}} = 1.000 - 0.170 = 0.830 \text{ g}.$$

La cantidad de hidrógeno producida en medio ácido proporciona una segunda ecuación:

$$\frac{3}{2} \frac{m_{\text{Al}}}{26.98 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{65.37 \text{ g mol}^{-1}} = \frac{0.843 \text{ dm}^3}{22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0376104 \text{ mol}.$$

Al sustituir $m_{\text{Zn}} = 0.830 \text{ g} - m_{\text{Al}}$ y resolver, se obtiene

$$m_{\text{Al}} = 0.618212 \text{ g}, \quad m_{\text{Zn}} = 0.211788 \text{ g}.$$

Finalmente,

$$w_i = 100 \frac{m_i}{1.000 \text{ g}},$$

por lo que la composición, redondeada a 0.1 puntos porcentuales, es

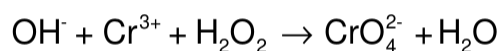
Elemento	Porcentaje en masa
Aluminio	61.8%
Zinc	21.2%
Silicio	12.0%
Cobre	5.0%
Total	100.0%

La solución se comprobó con la solución oficial.

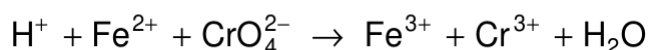
Problema 3: Composición de una aleación de Ag-Cu-Cr

Se disuelve una muestra de 1500 mg de una aleación que contiene plata, cobre y cromo, y la disolución que contiene los iones Ag^+ , Cu^{2+} y Cr^{3+} se diluye hasta un volumen de exactamente 500 cm^3 . Se toma una décima parte del volumen de esa disolución para continuar el procedimiento:

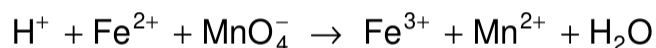
Tras eliminar la plata y el cobre, el cromo se oxida en ella según la siguiente ecuación sin ajustar:



A continuación, se añaden 25.00 cm^3 de una disolución 0.100 molar de una sal de Fe(II). Tiene lugar la siguiente reacción (escrita sin ajustar):



Según la ecuación sin ajustar:



se requiere un volumen de 17.20 cm^3 de una disolución 0.020 molar de KMnO_4 para oxidar la sal de Fe(II) que permanece sin oxidar en la disolución.

En otro experimento, se somete a electrólisis un volumen de 200 cm^3 de la disolución inicial. Debido a reacciones secundarias, el rendimiento de la electrólisis es del 90 % para los metales considerados. Los tres metales se depositan cuantitativamente en 14.50 minutos al hacer pasar una corriente de 2 A a través de la disolución.

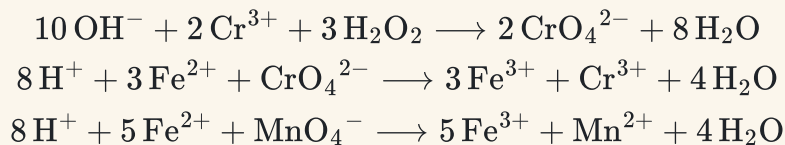
Problema:

3.1 Ajuste las tres ecuaciones químicas y calcule la composición de la aleación en % en masa.

Masas atómicas relativas: $A_r(\text{Cu}) = 63.55$; $A_r(\text{Ag}) = 107.87$; $A_r(\text{Cr}) = 52.00$

Respuestas

- 3.1 Las ecuaciones ajustadas son:



La composición en masa de la aleación es:

Plata: 30.6%, Cobre: 60.4%, Cromo: 9.0%.

Solución

3.1 — Ajuste de las reacciones

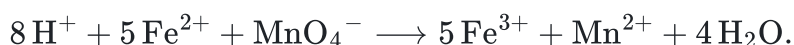
En la primera reacción, el cromo se oxida del estado de oxidación +3 al +6, perdiendo tres electrones por átomo de cromo. El peróxido de hidrógeno acepta dos electrones por molécula, ya que su oxígeno pasa del estado de oxidación -1 al -2. Por tanto, dos iones de cromo reaccionan con tres moléculas de peróxido de hidrógeno. Al ajustar el oxígeno, el hidrógeno y la carga en disolución alcalina, se obtiene:



En la segunda reacción, el cromo se reduce de +6 a +3, aceptando tres electrones, mientras que cada ion hierro(II) pierde un electrón. En consecuencia, un ion cromato consume tres iones hierro(II):



En la tercera reacción, el manganeso se reduce de +7 a +2, aceptando cinco electrones. Por tanto, un ion permanganato oxida cinco iones hierro(II):



Contenido de cromo a partir de la valoración por retroceso

La alícuota analizada tiene un volumen de

$$V_{\text{aliquot}} = \frac{500}{10} = 50.0 \text{ cm}^3.$$

Conservando cifras adicionales hasta obtener los porcentajes finales, la cantidad de hierro(II) añadida inicialmente es

$$n_{\text{Fe,added}} = (25.00 \times 10^{-3} \text{ L})(0.100 \text{ mol L}^{-1}) = 2.500 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La cantidad de permanganato utilizada en la valoración por retroceso es

$$n_{\text{permanganate}} = (17.20 \times 10^{-3} \text{ L})(0.020 \text{ mol L}^{-1}) = 3.440 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Como cada ion permanganato consume cinco iones hierro(II), la cantidad de hierro(II) restante era

$$n_{\text{Fe,remaining}} = 5(3.440 \times 10^{-4}) = 1.720 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto, la cantidad consumida por el cromato era

$$n_{\text{Fe,consumed}} = 2.500 \times 10^{-3} - 1.720 \times 10^{-3} = 7.80 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Tres iones hierro(II) reducen un ion cromato, por lo que el contenido de cromo de la alícuota es

$$n_{\text{Cr,aliquot}} = \frac{7.80 \times 10^{-4}}{3} = 2.60 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por tanto, la muestra completa contiene

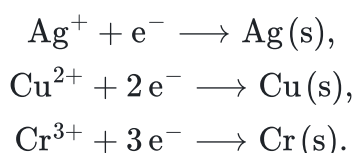
$$\begin{aligned} n_{\text{Cr}} &= 10n_{\text{Cr,aliquot}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol,} \\ m_{\text{Cr}} &= (2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(52.00 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1352 \text{ g.} \end{aligned}$$

Así,

$$w_{\text{Cr}} = \frac{0.1352}{1.500} \times 100\% = 9.0133 \dots \%$$

Contenidos de plata y cobre a partir de la electrólisis

Las reacciones de deposición catódica son



Por tanto, depositar un mol de plata, cobre o cromo requiere, respectivamente, uno, dos o tres moles de electrones.

La carga total que ha circulado es

$$Q = It = (2 \text{ A})(14.50 \times 60 \text{ s}) = 1740 \text{ C.}$$

Solo el 90% de esta carga se emplea en depositar los metales:

$$Q_{\text{metals}} = 0.90(1740) = 1566 \text{ C.}$$

Utilizando la constante de Faraday estándar $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, la cantidad de electrones utilizada para la deposición a partir de la porción de 200 cm^3 es

$$n_{e,200} = \frac{1566}{96485} = 0.0162305 \text{ mol.}$$

Sean n_{Ag} , n_{Cu} y n_{Cr} las cantidades de los metales en la **muestra original completa**. Al pasar proporcionalmente de 200 a 500 cm^3 ,

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} + 3n_{\text{Cr}} = \frac{500}{200}(0.0162305) = 0.0405763 \text{ mol.}$$

Al sustituir la cantidad de cromo, se obtiene

$$n_{\text{Ag}} + 2n_{\text{Cu}} = 0.0405763 - 3(0.002600) = 0.0327763 \text{ mol.}$$

La plata y el cobre tienen conjuntamente una masa de

$$m_{\text{Ag}} + m_{\text{Cu}} = 1.500 - 0.1352 = 1.3648 \text{ g.}$$

Por tanto, su ecuación de masas es

$$(107.87 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Ag}} + (63.55 \text{ g mol}^{-1})n_{\text{Cu}} = 1.3648 \text{ g.}$$

Al sustituir $n_{\text{Ag}} = 0.0327763 \text{ mol} - 2n_{\text{Cu}}$ y resolver, se obtiene

$$n_{\text{Cu}} \approx 0.0142636 \text{ mol,} \quad n_{\text{Ag}} \approx 0.00424909 \text{ mol.}$$

En consecuencia,

$$m_{\text{Cu}} \approx 0.906451 \text{ g}, \quad m_{\text{Ag}} \approx 0.458349 \text{ g}.$$

Los porcentajes en masa son

$$w_{\text{Ag}} = \frac{0.458349}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{30.6\%},$$
$$w_{\text{Cu}} = \frac{0.906451}{1.500} \times 100\% \approx \boxed{60.4\%},$$
$$w_{\text{Cr}} \approx \boxed{9.0\%}.$$

Las masas calculadas suman 1.500 g, y los porcentajes indicados suman 100.0%.

Nombres de las especies y SMILES

Especie	Nombre	SMILES
Ag^+	Ion plata(I)	[Ag+]
Cu^{2+}	Ion cobre(II)	[Cu+2]
Cr^{3+}	Ion cromo(III)	[Cr+3]
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno	OO
CrO_4^{2-}	Ion cromato	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
H_2O	Agua	O
H^+	Ion hidrógeno (protón)	[H+]
Fe^{2+}	Ion hierro(II)	[Fe+2]
Fe^{3+}	Ion hierro(III)	[Fe+3]
MnO_4^-	Ion permanganato	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Ion manganeso(II)	[Mn+2]
KMnO_4	Permanganato de potasio	[K+] . [O-][Mn](=O)(=O)=O

Los SMILES de los iones omiten la solvatación acuosa. El cromato y el permanganato presentan disposiciones tetraédricas de los átomos de oxígeno; estos SMILES no especifican esa geometría y muestran solo una representación formal de sus enlaces deslocalizados.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Dilución del ácido fórmico y grado de ionización

El valor del pH de una disolución que contiene un 3 % en masa de ácido fórmico ($\rho = 1.0049 \text{ g cm}^{-3}$) es igual a 1.97.

Problema:

4.1 ¿Cuántas veces debe diluirse la disolución para que el valor del grado de ionización aumente diez veces?

Masas atómicas relativas: $A_r(\text{H}) = 1.01$; $A_r(\text{C}) = 12.01$; $A_r(\text{O}) = 16$.

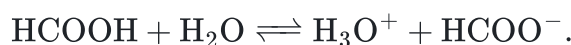
Respuestas

- **4.1:** El factor de dilución necesario es $117.6 \approx 118$: el volumen final de la disolución debe ser aproximadamente **118 veces el volumen inicial**.

Solución

4.1

El ácido fórmico $\text{O}=\text{C}\text{O}$ reacciona con el agua O para formar el ion hidronio $[\text{OH}_3^+]$ y el ion formiato $\text{O}=\text{C}[\text{O}^-]$:



Utilizamos la aproximación habitual de sustituir las actividades por las concentraciones y despreciamos la autoionización del agua.

La masa molar del ácido fórmico es

$$M = 2(1.01) + 12.01 + 2(16) = 46.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Un litro de la disolución inicial tiene una masa de

$$m_{\text{disolución}} = (1000 \text{ cm}^3)(1.0049 \text{ g cm}^{-3}) = 1004.9 \text{ g},$$

y, por tanto, contiene $0.03(1004.9) = 30.147 \text{ g}$ de ácido fórmico. Su concentración analítica es

$$c_1 = \frac{30.147 \text{ g}}{(46.03 \text{ g mol}^{-1})(1 \text{ L})} = 0.654942 \text{ mol L}^{-1}.$$

La concentración inicial de iones hidronio se obtiene a partir del pH:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-1.97} \text{ mol L}^{-1} = 0.0107152 \text{ mol L}^{-1}.$$

Por consiguiente, el grado de ionización inicial es

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{0.0107152}{0.654942} = 0.0163605.$$

El grado final requerido es, por tanto,

$$\alpha_2 = 10\alpha_1 = 0.163605.$$

Para una concentración analítica del ácido c y un grado de ionización α ,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = c\alpha, \quad [\text{HCOOH}] = c(1 - \alpha).$$

Por tanto, la expresión de la constante de disociación ácida en función de las concentraciones es

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}.$$

A temperatura constante, esto da, para las dos disoluciones,

$$\frac{c_1\alpha_1^2}{1 - \alpha_1} = \frac{c_2(10\alpha_1)^2}{1 - 10\alpha_1}.$$

Cancelando α_1^2 y reordenando explícitamente,

$$c_1(1 - 10\alpha_1) = 100c_2(1 - \alpha_1),$$

de modo que

$$\frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - \alpha_1}{1 - 10\alpha_1}.$$

La dilución conserva la cantidad total de ácido, por lo que $c_1V_1 = c_2V_2$. Por tanto,

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{c_1}{c_2} = 100 \frac{1 - 0.0163605}{1 - 0.163605} = 117.6047 \approx 118.$$

Deben conservarse los factores $1 - \alpha$ porque el grado de ionización final es de aproximadamente 16.4%; la aproximación de grado de ionización pequeño daría un factor de dilución inexacto de 100.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Dos aldehídos consecutivos de una serie homóloga

Un cierto aldehído **B** es el siguiente a un aldehído **A** en la serie homóloga de los aldehídos. Se añaden 19 g del aldehído **B** a 100 g de una disolución acuosa que contiene un 23 % en masa del aldehído **A**. La adición de AgNO_3 en disolución amoniacal a 2 g de la disolución de aldehídos da lugar a la precipitación de 4.35 g de plata.

Cuestiones:

5.1 Determine mediante cálculos qué aldehídos se utilizaron.

5.2 Indique las fórmulas estructurales de los aldehídos.

Masas atómicas relativas:

$$A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00; \quad A_r(\text{H}) = 1.01; \quad A_r(\text{Ag}) = 107.87$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1** Suponiendo que la oxidación se detiene en el carboxilato, **A es metanal (formaldehído)**, $\text{C}=\text{O}$, y **B es etanal (acetaldehído)**, $\text{CC}=\text{O}$.
- 5.2** Metanal: $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$. Etanal: $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$, $\text{CC}=\text{O}$.

Solución

5.1 Identificación mediante cálculos

La disolución final contiene

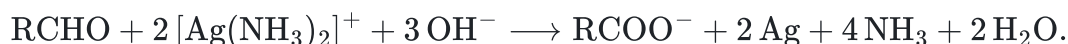
$$m_A = 100 \text{ g} \times 0.23 = 23 \text{ g}, \quad m_B = 19 \text{ g},$$

y su masa total es

$$m_{\text{disolución}} = 100 + 19 = 119 \text{ g.}$$

Por tanto, la porción analizada contiene $2/119$ de cada aldehído.

La oxidación de un aldehído a su carboxilato por la plata(I) amoniacal se representa mediante



Cuando la oxidación llega hasta este punto, **un mol de aldehído produce dos moles de plata.**

La plata obtenida corresponde a

$$n(\text{Ag}) = \frac{4.35 \text{ g}}{107.87 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0403263 \text{ mol.}$$

Así, la cantidad total de sustancia de los aldehídos en la porción analizada es

$$n_A + n_B = \frac{0.0403263}{2} = 0.0201632 \text{ mol.}$$

Los miembros consecutivos de la serie de monoaldehídos acíclicos saturados difieren en CH_2 , por lo que

$$M_B - M_A = 12.01 + 2(1.01) = 14.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\frac{2 \text{ g}}{119 \text{ g}} \left[\frac{23 \text{ g}}{M_A} + \frac{19 \text{ g}}{M_A + 14.03 \text{ g mol}^{-1}} \right] = 0.0201632 \text{ mol.}$$

Al resolver esta ecuación y conservar la raíz positiva, se obtiene

$$M_A = 29.957 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_B = 43.987 \text{ g mol}^{-1}.$$

La fórmula molecular general es $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, con

$$M_n = (14.03n + 16.00) \text{ g mol}^{-1}.$$

Para A,

$$n = \frac{29.957 - 16.00}{14.03} = 0.9948 \approx 1.$$

Por tanto, A tiene un átomo de carbono y B tiene dos:

- **A:** CH_2O , metanal (formaldehído), $\text{C}=\text{O}$; $M_A = 30.03 \text{ g mol}^{-1}$.
- **B:** $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, etanal (acetaldehído), $\text{CC}=\text{O}$; $M_B = 44.06 \text{ g mol}^{-1}$.

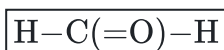
Utilizando estas masas molares para comprobar la cantidad de plata obtenida,

$$m(\text{Ag}) = \frac{2}{119} \left(\frac{23}{30.03} + \frac{19}{44.06} \right) (2)(107.87) \text{ g} = 4.3407 \text{ g.}$$

Este valor es próximo a los 4.35 g indicados.

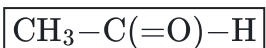
5.2 Fórmulas estructurales

A — metanal (formaldehído), $\text{C}=\text{O}$:



Su carbono carbonílico está unido mediante un enlace doble al oxígeno y mediante enlaces simples a dos átomos de hidrógeno.

B — etanal (acetaldehído), CC=O :

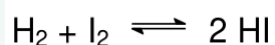


Su carbono carbonílico está unido mediante un enlace doble al oxígeno y mediante enlaces simples a un átomo de hidrógeno y a un grupo metilo.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Equilibrio del yoduro de hidrógeno a 600 °C

La constante de equilibrio de la reacción



es igual a 70.0 a 600 °C.

Problemas:

6.1 ¿Qué porcentaje de yodo se convierte al alcanzarse el equilibrio si los reactivos se mezclan en:

a) una proporción molar de 1 : 1 a 600 °C;

b) una proporción molar de 2 : 1 a 600 °C (la cantidad de hidrógeno es el doble que la de yodo)?

6.2 ¿Cuántos moles de hidrógeno deben mezclarse con un mol de yodo para que el 99 % del yodo se convierta en yoduro de hidrógeno al alcanzarse el equilibrio a 600 °C?

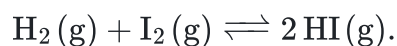
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1 a)** Se convierte el 80.7% del yodo.
- **6.1 b)** Se convierte el 95.1% del yodo.
- **6.2** Mezclar inicialmente 6.59 mol de hidrógeno con un mol de yodo.

Solución

La reacción de equilibrio ajustada es



Las especies son hidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; yodo, I_2 , II ; y yoduro de hidrógeno, HI , $[\text{H}]\text{I}$.

Se toma una cantidad inicial de 1.00 mol de yodo y r mol de hidrógeno, sin yoduro de hidrógeno inicialmente. Sea x la fracción del yodo inicial que se convierte.

Especie	Cantidad inicial / mol	Cantidad en el equilibrio / mol
H_2	r	$r - x$
I_2	1	$1 - x$

Especie	Cantidad inicial / mol	Cantidad en el equilibrio / mol
HI	0	$2x$

A 600 °C,

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = 70.0.$$

Los factores de volumen se cancelan porque las sumas de los coeficientes estequiométricos son iguales en ambos lados:

$$70.0 = \frac{(2x/V)^2}{((r-x)/V)((1-x)/V)} = \frac{4x^2}{(r-x)(1-x)}.$$

6.1 a) Proporción molar inicial 1 : 1

Aquí $r = 1$, por lo que

$$70.0 = \frac{4x^2}{(1-x)^2}.$$

Como $0 < x < 1$, al tomar la raíz cuadrada positiva se obtiene

$$\sqrt{70.0} = \frac{2x}{1-x}, \quad x = \frac{\sqrt{70.0}}{2 + \sqrt{70.0}} = 0.807073.$$

Por tanto,

Conversión del yodo = 80.7%.

6.1 b) Proporción molar inicial 2 : 1

Aquí $r = 2$:

$$70.0 = \frac{4x^2}{(2-x)(1-x)}.$$

Reordenando,

$$\begin{aligned} 70(2 - 3x + x^2) &= 4x^2, \\ 33x^2 - 105x + 70 &= 0. \end{aligned}$$

Así,

$$x = \frac{105 \pm \sqrt{1785}}{66}.$$

La raíz mayor, 2.23105, es imposible porque la conversión del yodo no puede superar 1. La raíz físicamente admisible es

$$x = \frac{105 - \sqrt{1785}}{66} = 0.950769.$$

Por tanto,

Conversión del yodo = 95.1%.

6.2 Hidrógeno necesario para una conversión del yodo del 99%

Se fija $x = 0.99$. Con un mol de yodo inicialmente, las cantidades en el equilibrio son

$$n(\text{I}_2) = 0.01 \text{ mol}, \quad n(\text{HI}) = 1.98 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = (r - 0.99) \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$70.0 = \frac{1.98^2}{(r - 0.99)(0.01)}.$$

Despejando la cantidad inicial de hidrógeno,

$$r = 0.99 + \frac{1.98^2}{70.0(0.01)} = 6.59057.$$

Por tanto,

$$n_0(\text{H}_2) = 6.59 \text{ mol} \quad \text{por 1 mol de yodo.}$$

De este hidrógeno, reaccionan 0.99 mol y quedan aproximadamente 5.60 mol en el equilibrio.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Productos de oxidación de un hidrocarburo saturado

Un determinado hidrocarburo saturado **A** se transforma mediante una oxidación catalítica en parte en un alcohol secundario **B** y en parte en una cetona **C**. La cetona, al oxidarse con ácido nítrico en presencia de un catalizador, da un compuesto **D** de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Al calentar el compuesto **D** en presencia de anhídrido acético, se forma una cetona **E**, cuya formación va acompañada del desprendimiento de CO_2 y H_2O . Los compuestos **E** y **C** tienen estructuras similares, pero el compuesto **E** contiene un grupo metileno menos que la cetona **C**. El compuesto **D** es una de las materias primas utilizadas en la producción de una importante fibra sintética de policondensación.

Problema:

7.1 Escriba las fórmulas estructurales de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D** y **E**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1:** Los compuestos son:

Compuesto	Nombre	Descripción estructural	SMILES
A	Ciclohexano	Anillo de seis miembros formado por grupos metileno	<chem>C1CCCCC1</chem>
B	Ciclohexanol	Anillo de seis átomos de carbono con un grupo $\text{CH}(\text{OH})$ y cinco grupos metileno	<chem>OC1CCCCC1</chem>
C	Ciclohexanona	Anillo de seis miembros que contiene un carbono carbonílico y cinco grupos metileno	<chem>O=C1CCCCC1</chem>

Compuesto	Nombre	Descripción estructural	SMILES
D	Ácido adípico (ácido hexanodioico)	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	O=C(O)CCCC(=O)O
E	Ciclopentanona	Anillo de cinco miembros que contiene un carbono carbonílico y cuatro grupos metileno	O=C1CCCC1

Solución

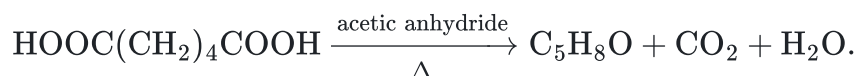
7.1

La pista sobre la producción de fibras identifica **D** como **ácido adípico**, un monómero utilizado para fabricar nailon-6,6. Su estructura, HOOC(CH₂)₄COOH, corresponde exactamente a la fórmula molecular requerida, C₆H₁₀O₄. Sus dos grados de insaturación,

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 10}{2} = 2,$$

se deben a los dos grupos carbonilo de los grupos carboxilo.

Al calentarse en presencia de **anhídrido acético**, CC(=O)OC(C)=O, el ácido adípico experimenta una descarboxilación cetónica intramolecular. Los cuatro carbonos de los grupos metileno y un carbono carboxílico forman un anillo cetónico de cinco miembros; el carbono carboxílico restante se pierde como **dióxido de carbono**, O=C=O. La reacción neta ajustada también produce **agua**, O:



Por tanto, **E es la ciclopentanona**.

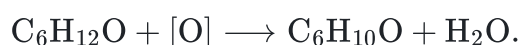
Dado que **C** tiene una estructura similar, pero contiene un grupo metileno adicional, **C debe ser la ciclohexanona**. Su anillo de seis miembros contiene cinco grupos metileno y un carbono carbonílico, mientras que la ciclopentanona contiene cuatro grupos metileno y un carbono carbonílico.

La oxidación de la ciclohexanona con **ácido nítrico**, O=[N+]([O-])O, rompe un enlace carbono-carbono adyacente al grupo carbonilo y abre el anillo para dar ácido adípico:



Aquí, [O] representa un equivalente formal de átomo de oxígeno aportado por el oxidante. Esta ecuación de oxidación ajustada deja sin especificar los productos de reducción que contienen nitrógeno, como en el enunciado del problema.

El alcohol secundario correspondiente **B** es, por tanto, el **ciclohexanol**. El carbono que porta su grupo hidroxilo está unido a otros dos átomos de carbono, lo que lo convierte en un alcohol secundario. La oxidación de este grupo da la cetona:



Finalmente, el hidrocarburo saturado que conserva este esqueleto carbonado de seis miembros es el **ciclohexano**, **A**. Su oxidación catalítica con **oxígeno**, O=O, da ciclohexanol y ciclohexanona mediante las siguientes reacciones globales ajustadas:





Por tanto, las cinco estructuras satisfacen la secuencia de oxidación, la pérdida de un grupo metileno entre **C** y **E**, y la pista sobre la fibra sintética.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Tabla de propiedades moleculares y especies isoelectrónicas

a) Marque con un "+" en la casilla correspondiente aquellas moléculas para las que sean verdaderas las afirmaciones escritas en el lado izquierdo de la tabla.

Afirmación	Molécula			
	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
Hay un enlace covalente entre dos átomos iguales				
La molécula contiene un doble enlace				
La molécula es plana				
La molécula es polar				
También hay un enlace de hidrógeno en la molécula				
Tiene propiedades básicas frente al agua				

b) La siguiente afirmación y la tabla están incompletas. Complete los espacios de puntos con la palabra y las fórmulas que faltan, respectivamente.

Afirmación: Las estructuras electrónicas de las moléculas (iones) situadas una debajo de la otra en la tabla son

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻		C ₂ O ₄ ²⁻	
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺		NO ₂ ⁺		N ₂

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a) Coloque los signos "+" como se indica a continuación. Las casillas vacías indican afirmaciones falsas.

Afirmación	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
Hay un enlace covalente entre dos átomos iguales	+	+	+	
La molécula contiene un doble enlace	+			
La molécula es plana	+			+
La molécula es polar		+	+	+
También hay un enlace de hidrógeno en la molécula				+

Afirmación	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
Tiene propiedades básicas frente al agua		+		

- **b)** Palabra que falta: **idénticas**, en el sentido previsto de que las especies correspondientes son **isoelectrónicas**, con estructuras electrónicas de Lewis análogas.

Una forma coherente de completar la tabla es:

CH ₄	C ₂ H ₆	CO ₃ ²⁻	CO ₂	C ₂ O ₄ ²⁻	C ₂ ²⁻
NH ₄ ⁺	N ₂ H ₆ ²⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁺	N ₂ O ₄	N ₂

El monóxido de carbono, CO, también es una respuesta válida para el último espacio en blanco.

Solución

a)

Las estructuras representadas por las cuatro fórmulas son:

Especie	Nombre	SMILES	Estructura pertinente
C ₂ H ₄	Eteno (etileno)	C=C	Dos átomos de carbono con geometría trigonal plana unidos por un doble enlace; los seis átomos son coplanares.
N ₂ H ₄	Hidrazina	NN	Un enlace sencillo nitrógeno–nitrógeno; cada nitrógeno presenta geometría piramidal. La conformación de equilibrio es no plana y de tipo gauche.
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno	OO	Un enlace sencillo oxígeno–oxígeno y una conformación de equilibrio no plana y alabeada.
H ₂ F ₂	Dímero de fluoruro de hidrógeno	[H]F. [H]F	Dos unidades de fluoruro de hidrógeno unidas por un enlace de hidrógeno en una disposición de equilibrio plana.

La notación SMILES habitual no especifica estas conformaciones ni codifica el enlace de hidrógeno entre los dos componentes del dímero de fluoruro de hidrógeno.

1. Enlace covalente entre dos átomos iguales.

El eteno contiene un enlace carbono–carbono, la hidrazina un enlace nitrógeno–nitrógeno y el peróxido de hidrógeno un enlace oxígeno–oxígeno. El dímero de fluoruro de hidrógeno contiene enlaces covalentes hidrógeno–flúor y un enlace de hidrógeno; no tiene ningún enlace covalente flúor–flúor ni hidrógeno–hidrógeno.

2. Doble enlace.

Solo el eteno contiene un doble enlace: su enlace carbono–carbono consta de un enlace σ y un enlace π .

3. Planaridad.

El eteno es plano porque los átomos de carbono presentan geometría trigonal plana y sus orbitales p paralelos forman el enlace π . El dímero de fluoruro de hidrógeno también es plano, aunque no tiene por qué representarse como una cadena recta. La hidrazina y el peróxido de hidrógeno tienen estructuras de equilibrio no planas.

4. Polaridad.

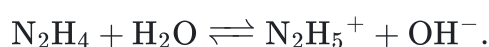
La simetría del eteno da lugar a un momento dipolar molecular permanente nulo. Los dipolos de enlace y las distribuciones electrónicas de la hidrazina, el peróxido de hidrógeno y el dímero de fluoruro de hidrógeno no se compensan, por lo que estas tres especies son polares.

5. Enlaces de hidrógeno dentro de las especies enumeradas.

Solo el dímero de fluoruro de hidrógeno contiene un enlace de hidrógeno como parte del agregado especificado: un hidrógeno unido covalentemente a un flúor interacciona con el otro flúor. Las moléculas individuales de hidrazina y peróxido de hidrógeno no contienen ningún enlace de hidrógeno intramolecular. Su capacidad para formar enlaces de hidrógeno **entre moléculas distintas** no justifica un "+" en esta fila.

6. Propiedades básicas frente al agua.

La hidrazina acepta un protón del agua mediante un par de electrones no enlazantes de un nitrógeno:



Aquí, el agua es O, el ion hidrazinio es $\text{N}[\text{NH}_3^+]$ y el ion hidróxido es $[\text{OH}^-]$. La formación de hidróxido explica el carácter básico de la disolución. El eteno no actúa de manera apreciable como base frente al agua; el peróxido de hidrógeno y el fluoruro de hidrógeno presentan un comportamiento ácido en agua.

b)

Para una especie con carga con signo q , expresada en unidades de la carga elemental, el número total de electrones es

$$N_e = \sum_{\text{átomos}} Z - q.$$

Por tanto, una carga positiva resta electrones y una carga negativa añade electrones.

Sustituir un átomo de carbono por uno de nitrógeno aumenta la carga nuclear en una unidad. Aumentar al mismo tiempo la carga positiva de la especie en una unidad conserva su número de electrones. Al aplicar esto de forma sistemática se obtienen los seis pares de la tabla completada.

Especie superior: nombre y SMILES	Especie inferior: nombre y SMILES	Comprobación del número total de electrones
Metano, CH_4 : c	Ion amonio, NH_4^+ : $[\text{NH}_4^+]$	$6 + 4 = 7 + 4 - 1 = 10$
Etano, C_2H_6 : cc	Ion hidrazina-1,2-diio, $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$: $[\text{NH}_3^+][\text{NH}_3^+]$	$2(6) + 6 = 2(7) + 6 - 2 = 18$
Ion carbonato, CO_3^{2-} : $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$	Ion nitrato, NO_3^- : $[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$	$6 + 3(8) + 2 = 7 + 3(8) + 1 = 32$
Dióxido de carbono, CO_2 : $\text{O}=\text{C}=\text{O}$	Ion nitronio, NO_2^+ : $\text{O}=[\text{N}^+]=\text{O}$	$6 + 2(8) = 7 + 2(8) - 1 = 22$
Ion oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$	Tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4 : $[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$	$2(6) + 4(8) + 2 = 2(7) + 4(8) = 46$
Dianión acetiluro (etinodiuro), C_2^{2-} : $[\text{C}-]\#[\text{C}-]$	Dinitrógeno, N_2 : $\text{N}\#\text{N}$	$2(6) + 2 = 2(7) = 14$

Los SMILES muestran estructuras de Lewis representativas; no codifican la deslocalización por resonancia en los grupos que contienen oxígeno.

Los pares correspondientes tienen el mismo número de electrones de valencia y disposiciones de enlace análogas. En particular, el dióxido de carbono y el ion nitronio son lineales, mientras que tanto el dianión acetiluro como el dinitrógeno tienen un triple enlace y un par de electrones no enlazantes en cada átomo.

El monóxido de carbono, CO, SMILES [C-]#[O+], también tiene un triple enlace, un par de electrones no enlazantes en cada átomo y

$$N_e = 6 + 8 = 14.$$

Por tanto, también es válido para el último espacio en blanco.

"Idénticas" describe aquí la correspondencia prevista entre el número de electrones y las estructuras de Lewis; no implica energías orbitales, fuerzas de enlace ni otras propiedades físicas idénticas.

Los resultados se comprobaron con los resultados oficiales publicados por los organizadores.