

IChO 1976

Problemas teóricos y soluciones · Halle, República Democrática Alemana · 7 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1976/

Problema 1: Compuestos peroxo

1.1 Explique mediante símbolos y fórmulas internacionales de uso general qué compuestos se denominan compuestos peroxo. Escriba las fórmulas globales de seis de ellos.

1.2 Escriba las ecuaciones químicas de dos métodos de determinación cuantitativa del contenido de peróxido en el peróxido de calcio(II).

1.3 Exprese mediante ecuaciones químicas las siguientes reacciones químicas:

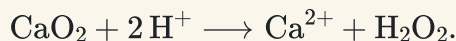
a) Se disuelve $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ en agua y se mezcla con un exceso de disolución de hidróxido de sodio. Se forma una disolución verde transparente. El color de la disolución cambia a amarillo al añadir una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.

b) Si se mezcla una disolución acuosa de un compuesto violeta de manganeso con una disolución de peróxido de hidrógeno, la disolución resultante se decolora y se desprende un gas.

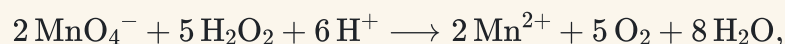
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

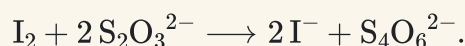
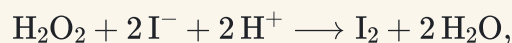
- 1.1** Los compuestos peroxo contienen un grupo peróxido con un enlace sencillo oxígeno-oxígeno, formalmente O_2^{2-} , en el que el oxígeno tiene un estado de oxidación de -1 . Seis ejemplos son H_2O_2 , Na_2O_2 , CaO_2 , BaO_2 , H_2SO_5 y $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Sus nombres y SMILES se indican más adelante.
- 1.2** Libere peróxido de hidrógeno mediante acidificación:



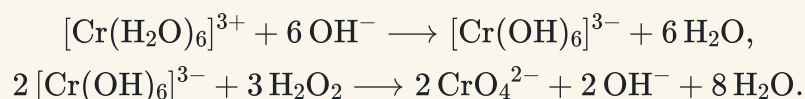
Determínelo mediante **permanganometría**:



o mediante **yodometría**, seguida de una valoración con tiosulfato:

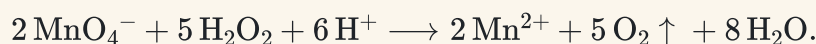


- **1.3(a)** Utilizando el hexahidroxidocromato(III) para representar la especie verde de cromo(III) disuelta:



El producto amarillo es el cromato(VI).

- **1.3(b)** La especie violeta es el permanganato. En medio ácido, el peróxido de hidrógeno lo reduce a manganeso(II), casi incoloro, liberando dióxígeno:



Solución

1.1 — Definición y ejemplos de compuestos peroxo

La característica estructural que los define es un **enlace sencillo oxígeno–oxígeno** perteneciente a un grupo peróxido. En el ion peróxido, O_2^{2-} , SMILES [O-][O-], cada oxígeno tiene un estado de oxidación de -1 . Los dos oxígenos del grupo peróxido presentan el mismo estado de oxidación en el peróxido de hidrógeno y en los grupos peroxo unidos covalentemente.

Por tanto, los compuestos peroxo incluyen tanto peróxidos iónicos como compuestos moleculares que contienen un enlace peróxido.

Compuesto	Fórmula global	SMILES
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	<chem>OO</chem>
Peróxido de sodio	Na_2O_2	<chem>[Na+].[Na+].[O-][O-]</chem>
Peróxido de calcio(II)	CaO_2	<chem>[Ca+2].[O-][O-]</chem>
Peróxido de bario(II)	BaO_2	<chem>[Ba+2].[O-][O-]</chem>
Ácido peroxomonosulfúrico	H_2SO_5	<chem>OOS(=O)(=O)O</chem>
Ácido peroxodisulfúrico	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	<chem>OS(=O)(=O)OOS(=O)(=O)O</chem>

Las dos últimas estructuras contienen, respectivamente, las secuencias de enlaces S–O–O–H y S–O–O–S . Solo sus oxígenos peroxídicos tienen un estado de oxidación de -1 ; los demás oxígenos tienen un estado de oxidación de -2 .

En los sólidos iónicos, los SMILES con componentes separados por puntos especifican los iones y la estequiometría de la unidad fórmula; no describen la red cristalina.

1.2 — Dos determinaciones cuantitativas de peróxido

El ácido convierte el grupo peróxido del peróxido de calcio en peróxido de hidrógeno:

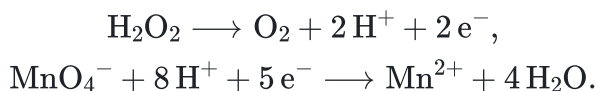


En consecuencia, un mol de peróxido de calcio proporciona un mol de peróxido de hidrógeno para cualquiera de las dos determinaciones.

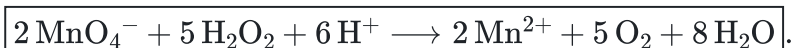
Método 1: valoración con permanganato en medio ácido

El peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor. Su oxígeno se oxida de -1 a 0 , mientras que el manganeso se reduce de $+7$ a $+2$.

Las semirreacciones son



Al multiplicar la primera por cinco y la segunda por dos, y cancelar después los electrones y los iones hidrógeno que aparecen en ambos miembros, se obtiene



Se añade una disolución estandarizada de permanganato hasta que persista una tenue coloración rosa, que indica un ligero exceso de permanganato.

Si su concentración es c_{Mn} y el volumen consumido es V_{Mn} ,

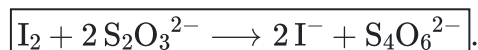
$$n_{\text{peroxide}} = \frac{5}{2} c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}.$$

Método 2: yodometría

En este caso, el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante. En disolución ácida oxida el yoduro a yodo:



El yodo liberado se valora con una disolución estandarizada de tiosulfato:



Por tanto, un mol de peróxido libera un mol de yodo y consume dos moles de tiosulfato. Para una concentración de tiosulfato c_{thio} y un volumen consumido V_{thio} ,

$$n_{\text{peroxide}} = \frac{1}{2} c_{\text{thio}} V_{\text{thio}}.$$

En ambas expresiones, al utilizar c en mol L^{-1} y V en L , se obtiene la cantidad de peróxido en mol . No se proporcionan datos numéricos de valoración.

Las especies moleculares e iónicas adicionales utilizadas en estas determinaciones son:

Especie	Nombre	SMILES
H^+	Ion hidrógeno, protón	[H+]
Ca^{2+}	Ion calcio(II)	[Ca+2]
H_2O	Agua	O
O_2	Dioxígeno	O=O
MnO_4^-	Ion permanganato	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Mn^{2+}	Ion manganeso(II)	[Mn+2]
I^-	Ion yoduro	[I-]
I_2	Yodo	II
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Ion tiosulfato	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Ion tetrationato	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

El permanganato es tetraédrico. Su SMILES proporciona una representación formal de los enlaces, sin describir la deslocalización por resonancia. El SMILES del dioxígeno no codifica su estado fundamental triplete.

1.3(a) — Cromo(III) en exceso de álcali, seguido de oxidación

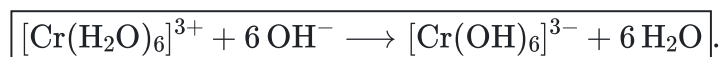
La sal inicial proporciona el ion hexaaquacromo(III). La adición de hidróxido produce primero hidróxido de cromo(III):



El hidróxido de cromo(III) es anfótero. En exceso de hidróxido se disuelve y forma un hidroxocomplejo verde, representado aquí convencionalmente como hexahidroxidocromato(III):

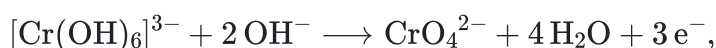


Al sumar estas ecuaciones se obtiene

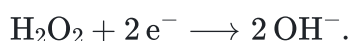


A continuación, el peróxido de hidrógeno oxida el cromo de +3 a +6. En disolución alcalina, el producto de cromo(VI) es el cromato, de color amarillo.

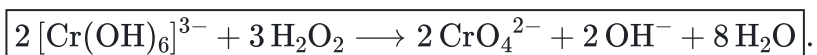
La semirreacción de oxidación es



y la semirreacción de reducción del peróxido es



Dos centros de cromo liberan seis electrones, que son aceptados por tres moléculas de peróxido de hidrógeno. Al combinar las semirreacciones se obtiene



Por tanto, el cambio de verde a amarillo indica la oxidación del cromo(III) a cromo(VI).

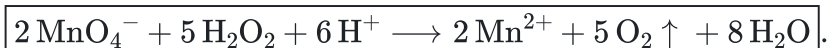
Especie	Nombre	SMILES
OH^-	Ion hidróxido	[OH-]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	Ion hexaaquacromo(III)	[Cr+3](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Hidróxido de cromo(III)	[Cr+3].[OH-].[OH-].[OH-]
$[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$	Ion hexahidroxidocromato(III)	[Cr+3](<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])(<-[OH-])
CrO_4^{2-}	Ion cromato(VI)	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]

Los SMILES con flechas de enlace dativo describen la coordinación del oxígeno al cromo. Ambos complejos de cromo(III) con número de coordinación seis se representan como **octaédricos**; el cromato es **tetraédrico**. El SMILES del hidróxido de cromo, con componentes desconectados, es una representación estequiométrica del sólido, no una estructura molecular discreta.

1.3(b) — Reducción del permanganato por el peróxido de hidrógeno

El color violeta característico identifica al ion permanganato, MnO_4^- . Su reducción a manganeso(II), casi incoloro en disolución diluida, explica la decoloración.

El peróxido de hidrógeno es el agente reductor y se oxida a dióxígeno, lo que explica el desprendimiento de gas. Las semirreacciones son las mismas que se utilizaron en la determinación con permanganato en 1.2, y se obtiene



Así, cada dos moles de permanganato consumen cinco moles de peróxido de hidrógeno y producen cinco moles de dióxígeno. Se requiere una acidez suficiente para que esta ecuación describa el resultado indicado.

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 2: Fórmula de un hidrato cristalino

Una muestra de 2.3793 g de un hidrato cristalino del tipo $\text{M}_x\text{A}_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, donde M es un metal, reaccionó con un exceso de SOCl_2 . Los productos gaseosos formados en la reacción se introdujeron en una disolución de cloruro de bario que contenía ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno. Las pequeñas cantidades de SOCl_2 arrastradas por los productos gaseosos se eliminaron por congelación. La masa del precipitado que se depositó en la disolución fue de 14.004 g. Se determinó que contenía un 13.74 % en masa de azufre.

En otro experimento, se disolvieron 1.1896 g de la sustancia inicial en agua y se diluyó la disolución hasta un volumen de 100 cm^3 . Una quinta parte de esta disolución requirió, para reaccionar, 10 cm^3 de una disolución de AgNO_3 0.2 molar. La masa del precipitado formado durante la valoración fue de 0.28664 g. (El punto final de la valoración se determinó mediante el método conductimétrico.)

Cuestiones:

2.1 Calcule la fórmula global del hidrato cristalino. (Utilice los valores de las masas atómicas relativas que figuran en la tabla periódica de los elementos adjunta.)

2.2 Sabiendo que la muestra puede contener un máximo de siete moles de agua por cada mol del hidrato cristalino, dé un ejemplo de otro hidrato posible que no pueda considerarse debido a la limitación indicada.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1** $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, **cloruro de cobalto(II) hexahidratado**. SMILES de composición: $[\text{Co}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$.
- **2.2** Un candidato formal con un metal diferente es $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, **cloruro de estaño(IV) dodecahidratado**, que supera el límite porque $12 > 7$. SMILES de composición: $[\text{Sn}+4] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$. **Sin embargo, este es solo un candidato aproximado: no concuerda con todos los datos numéricos con la precisión indicada.** Esta discrepancia se cuantifica a continuación.

Estos SMILES con fragmentos desconectados expresan la composición; no especifican la coordinación del metal, las posiciones de las moléculas de agua ni la estructura cristalina.

Solución

2.1 — Identificación del anión

La cantidad de nitrato de plata en la valoración es

$$n(\text{AgNO}_3) = (0.2 \text{ mol dm}^{-3})(0.010 \text{ dm}^3) = 0.0020 \text{ mol}.$$

El nitrato de plata, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}-]$, aporta iones plata(I), $[\text{Ag}^+]$. La masa de precipitado por mol de plata aportada es

$$\frac{0.28664 \text{ g}}{0.0020 \text{ mol}} = 143.32 \text{ g mol}^{-1}.$$

Al restar la masa molar de la plata se obtiene

$$143.32 - 107.87 = 35.45 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que identifica al cloruro, Cl^- , $[\text{Cl}-]$. Por tanto, el precipitado es **cloruro de plata**, AgCl , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}-]$:



La muestra completa de 1.1896 g contiene

$$n(\text{Cl}^-) = 5(0.0020) = 0.0100 \text{ mol}.$$

En consecuencia, la muestra de 2.3793 g contiene

$$n(\text{Cl}^-) = 0.0100 \frac{2.3793}{1.1896} = 0.02000084 \text{ mol} \simeq 0.02000 \text{ mol}.$$

Determinación del agua

El precipitado de bario es **sulfato de bario**, BaSO_4 , $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-] \text{S} (= \text{O}) (= \text{O}) [\text{O}-]$. Su contenido de azufre calculado es

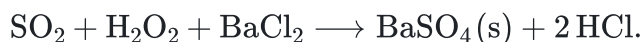
$$w(\text{S}) = \frac{32.06}{137.34 + 32.06 + 4(16.00)} = \frac{32.06}{233.40} = 0.13736,$$

es decir, 13.736%, lo que concuerda con el 13.74% indicado.

El cloruro de tionilo consume el agua de cristalización:



El peróxido de hidrógeno oxida el dióxido de azufre y precipita sulfato de bario. La reacción global de absorción es



Las especies moleculares y las composiciones de los reactivos en estas ecuaciones son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Cloruro de tionilo	SOCl_2	<chem>O=S(Cl)Cl</chem>
Agua	H_2O	<chem>O</chem>
Dióxido de azufre	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Cloruro de hidrógeno	HCl	<chem>Cl</chem>
Peróxido de hidrógeno	H_2O_2	<chem>OO</chem>
Cloruro de bario	BaCl_2	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>

Así, un mol de agua de cristalización produce un mol de dióxido de azufre y, finalmente, un mol de sulfato de bario:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{14.004 \text{ g}}{233.40 \text{ g mol}^{-1}} = 0.06000 \text{ mol}.$$

Es esencial eliminar el cloruro de tionilo arrastrado: de lo contrario, su hidrólisis en la disolución absorbente produciría sulfato adicional y daría lugar a una sobreestimación del agua de cristalización.

Por tanto, la relación entre agua y cloruro es

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{Cl}^-)} = \frac{0.06000}{0.02000084} = 2.99987 \simeq 3.$$

Por consiguiente, hay **tres moléculas de agua por ion cloruro**.

Identificación del metal

Utilizando $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$, las masas en la muestra de 2.3793 g son

$$\begin{aligned} m(\text{H}_2\text{O}) &= 0.06000(18.016) = 1.08096 \text{ g}, \\ m(\text{Cl}) &= 0.02000084(35.45) = 0.70903 \text{ g}, \end{aligned}$$

y, por tanto,

$$m_M = 2.3793 - 1.08096 - 0.70903 = 0.58931 \text{ g}.$$

La masa de metal por mol de cloruro es

$$E_M = \frac{0.58931 \text{ g}}{0.02000084 \text{ mol}} = 29.464 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para un cloruro metálico ordinario MCl_q , en el que el metal tiene un estado de oxidación $+q$,

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

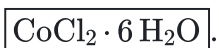
Para $q = 2$,

$$A_r(M) \simeq 58.929,$$

lo que identifica al **cobalto**, $A_r(\text{Co}) \simeq 58.93$, presente como ion cobalto(II), $[\text{Co}^{+2}]$. El número de moléculas de agua es entonces

$$z = 3(2) = 6.$$

Por tanto,



Su masa molar calculada permite comprobar el resultado:

$$M = 58.93 + 2(35.45) + 6(18.016) = 237.926 \text{ g mol}^{-1},$$

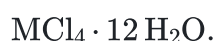
de modo que 2.3793 g corresponden aproximadamente a 0.01000 mol, que contienen 0.02000 mol de cloruro y 0.06000 mol de agua, como se requiere.

2.2 — Un metal diferente y una valencia mayor

Las relaciones analíticas son

$$A_r(M) \simeq 29.464q, \quad z = 3q.$$

Por tanto, la restricción de siete moléculas de agua solo permite $q = 1$ o $q = 2$ para un cloruro hidratado simple. Un metal tetravalente requeriría doce moléculas de agua:



Un ejemplo formal con un metal diferente es el **cloruro de estaño(IV) dodecahidratado**, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Sus doce moléculas de agua lo excluyen conforme a la restricción indicada.

Sin embargo, existe una inconsistencia numérica si se afirma que este compuesto satisface exactamente los análisis originales. La masa atómica inferida para un metal tetravalente es

$$A_r(M) = 4(29.464) = 117.857,$$

mientras que el estaño tiene $A_r(\text{Sn}) \simeq 118.69$.

Para los 0.0100 mol de cloruro medidos en el segundo experimento, el hidrato de estaño propuesto tendría una masa de

$$\begin{aligned} m &= \frac{0.0100}{4} [118.69 + 4(35.45) + 12(18.016)] \\ &= 1.191705 \text{ g}, \end{aligned}$$

en lugar de 1.1896 g. La diferencia, de aproximadamente 2.1 mg, supera el margen de redondeo de la masa de la muestra indicada.

Así pues, $\text{SnCl}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ proporciona un **ejemplo formal de mayor valencia excluido por el límite de hidratación**, pero no puede describirse con rigor como una segunda solución exacta de todas las mediciones proporcionadas.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Sulfuro de hierro(II) de grado técnico y ácido clorhídrico

Una muestra de 5 g de sulfuro de hierro(II) de grado técnico FeS , que contiene un 5 % de hierro metálico, reaccionó con ácido clorhídrico.

Cuestiones:

3.1 Calcule el volumen de los productos gaseosos en condiciones normales de temperatura y presión (STP).

3.2 ¿Cuál es la composición (en % en volumen) de la mezcla gaseosa?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

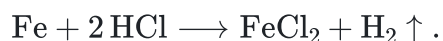
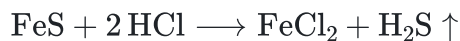
Respuestas

- 3.1** El volumen total de gas es 1.31 L en condiciones STP: 1.21 L de sulfuro de hidrógeno, H_2S (SMILES `s`), y 0.100 L de hidrógeno, H_2 (SMILES `[H][H]`).
- 3.2** La mezcla contiene 92.4% H_2S y 7.6% H_2 en volumen.

Solución

3.1

Supongamos que la reacción es completa y que hay suficiente ácido clorhídrico. Los dos componentes reaccionan según



El ácido protona el componente sulfuro para producir sulfuro de hidrógeno. El hierro metálico se oxida a hierro(II), reduciendo los iones hidrógeno a hidrógeno gaseoso. Por tanto, cada mol de FeS produce un mol de H₂S, y cada mol de hierro metálico produce un mol de H₂.

A efectos de identificación química, el cloruro de hidrógeno tiene el SMILES Cl; el ácido clorhídrico es su disolución acuosa. Las representaciones iónicas formales del sulfuro de hierro(II) y del cloruro de hierro(II) son [Fe+2].[S-2] y [Fe+2].[Cl-].[Cl-], respectivamente. Estas especifican los constituyentes iónicos, sin representar la estructura cristalina ni la solvatación acuosa.

Las masas de los componentes son

$$m(\text{Fe}) = 5.00 \text{ g} \times 0.05 = 0.250 \text{ g},$$

$$m(\text{FeS}) = 5.00 - 0.250 = 4.750 \text{ g}.$$

Utilizando las masas molares redondeadas $M(\text{Fe}) = 56.0 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{FeS}) = 88.0 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{4.750}{88.0} = 0.0539773 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.250}{56.0} = 0.00446429 \text{ mol}.$$

En las condiciones STP convencionales, 0 °C y 1 atm, se toma como volumen molar del gas ideal 22.4 L mol⁻¹. Por tanto,

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.0539773 \times 22.4 = 1.20909 \text{ L},$$

$$V(\text{H}_2) = 0.00446429 \times 22.4 = 0.10000 \text{ L}.$$

Así pues,

$$V_{\text{total}} = 1.30909 \text{ L} \approx 1.31 \text{ L}.$$

3.2

Para gases ideales a la misma temperatura y presión, las fracciones en volumen son iguales a las fracciones molares:

$$\% \text{ en volumen de H}_2\text{S} = \frac{0.0539773}{0.0539773 + 0.00446429} \times 100 = 92.3611\%.$$

El gas restante es hidrógeno:

$$\% \text{ en volumen de H}_2 = 100 - 92.3611 = 7.6389\%.$$

Por tanto,

$$\text{H}_2\text{S} : 92.4\% \quad \text{H}_2 : 7.6\% \quad \text{en volumen}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Cuatro sustancias naturales que contienen nitrógeno

Cuatro sustancias frecuentes en la naturaleza tienen las siguientes fórmulas globales (empíricas):



$C_3H_7O_2N$	(B)	$C_9H_{11}O_2N$	(D)
--------------	-----	-----------------	-----

Las sustancias indicadas, al reaccionar con una disolución de un hidróxido alcalino, producen sales alcalinas. Sin embargo, en una disolución neutra o ácida, la reacción tiene lugar en el átomo de nitrógeno.

Cuestiones:

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

4.2 ¿Cuáles de las sustancias indicadas son ópticamente activas y cuáles son inactivas?

4.3 Escriba la fórmula del grupo funcional que es característico de ciertas sustancias naturales y que también está presente en el producto formado por la reacción de dos moléculas del compuesto **A**. Indique el nombre de las sustancias naturales a las que pertenece el producto mencionado.

4.4 Un compuesto orgánico cíclico de importancia técnica contiene también el grupo funcional mencionado en el apartado 3.

a) Escriba la fórmula estructural de este compuesto cíclico.

b) Escriba la parte característica de la fórmula estructural de una sustancia macromolecular que pueda obtenerse a partir del compuesto mencionado.

c) Escriba la parte característica de la fórmula estructural de una sustancia macromolecular isómera que también tenga importancia técnica.

d) Indique el nombre del grupo de compuestos al que pertenecen las sustancias macromoleculares mencionadas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

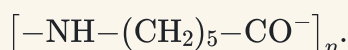
A continuación se emplean las asignaciones convencionales de los aminoácidos, con **B** como α -alanina y **C** como β -alanina. Estas asignaciones no quedan determinadas de manera unívoca por la información proporcionada. Los SMILES estereoquímicos muestran las formas L naturales habituales cuando corresponde.

En los SMILES de fragmentos, * indica la unión con el resto de la estructura.

• 4.1

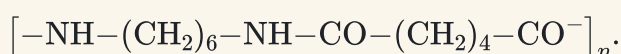
Compuesto	Nombre	Fórmula estructural condensada	SMILES
A	Glicina	H_2N-CH_2-COOH	<chem>NCC(=O)O</chem>
B	α -Alanina; forma natural habitual: L-(S)-alanina	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>
C	β -Alanina, o ácido 3-aminopropanoico	$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$	<chem>NCCC(=O)O</chem>
D	Fenilalanina; forma natural habitual: L-(S)-fenilalanina	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	<chem>N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O</chem>

- **4.2 B y D** son quirales y ópticamente activas cuando no son racémicas. **A y C** son aquirales y ópticamente inactivas.
- **4.3** El grupo funcional es el **enlace amida, o peptídico**, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}^-$, cuyo SMILES de fragmento es *C(=O)N*. Dos moléculas de glicina forman **glicilglicina**, NCC(=O)NCC(=O)O, un **dipéptido**. Los péptidos y las proteínas contienen este enlace.
- **4.4(a) ϵ -Caprolactama**, O=C1CCCCCN1: un anillo de siete miembros que contiene un NH , cinco grupos CH_2 y un carbono carbonílico.
- **4.4(b) Nailon-6**, también llamado policaprolactama:



SMILES del fragmento de repetición: *NCCCCC(=O)*.

- **4.4(c) Nailon-6,6**, o poli(adipamida de hexametileno):



SMILES del fragmento de repetición: *NCCCCCNC(=O)CCCC(=O)*.

- **4.4(d)** Ambos polímeros son **poliamidas**.

Solución

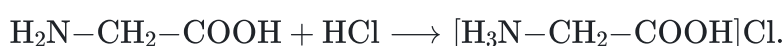
4.1 — Identificación y fórmulas estructurales

La interpretación prevista es que las sustancias son **aminoácidos**, que contienen un grupo carboxilo ácido y un grupo amino básico.

El grupo carboxilo explica la formación de sales alcalinas. Por ejemplo, la glicina reacciona con hidróxido de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, para dar glicinato de sodio, $[\text{Na}^+] \cdot \text{NCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, y agua, O :



El grupo amino puede aceptar un protón. Si se utiliza la representación estructural sin cargas, la reacción con cloruro de hidrógeno, HCl , da clorhidrato de glicina, $[\text{H}_3\text{N}^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Estas ecuaciones describen el comportamiento ácido-base común a las estructuras propuestas. A un pH cercano al neutro, la glicina existe predominantemente como **zwitterión**, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Por consiguiente, la acidificación de ese zwitterión protona su grupo carboxilato; la ecuación anterior utiliza la representación convencional sin cargas.

Las asignaciones estructurales se deducen del siguiente modo:

- **A:** Un grupo carboxilo aporta un carbono y ambos átomos de oxígeno. El carbono restante puede portar el grupo amino, lo que da el ácido aminoacético, **glicina**, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Su fórmula es $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.
- **B y C:** Un aminoácido de tres carbonos puede tener su grupo amino en el carbono 2 o en el carbono 3, numerando desde el carbono del carboxilo. Estas estructuras son la **α -alanina** y la **β -alanina**, respectivamente, ambas con fórmula $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$.
- **D:** El grado de insaturación, considerando la fórmula proporcionada como molecular, es

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 + 1 - 11}{2} = 5.$$

Un anillo fenilo aporta cuatro grados de insaturación y el carbonilo del carboxilo aporta el quinto. El aminoácido natural común **fenilalanina**, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—CH(NH}_2\text{)—COOH}$, tiene exactamente la fórmula requerida, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$.

Los SMILES estructurales y estereoquímicos se indican en la tabla de respuestas.

4.2 — Actividad óptica

En **B**, el carbono α está unido a cuatro sustituyentes diferentes:



En **D**, los sustituyentes correspondientes son:



Por tanto, cada molécula tiene un carbono estereogénico y existe como un par de enantiómeros. Sus formas L naturales habituales tienen ambas la configuración *S*.

En **A**, el carbono que porta el grupo amino tiene dos sustituyentes hidrógeno idénticos. En **C**, los dos carbonos no carbonílicos son grupos metileno. Ninguna de las dos moléculas es quiral.

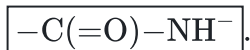
Así pues, **B y D pueden presentar actividad óptica**, mientras que **A y C son inactivas**. Una muestra racémica de B o de D también sería ópticamente inactiva.

4.3 — Condensación de dos moléculas de A

En condiciones de formación de péptidos, el grupo carboxilo de una molécula de glicina se combina con el grupo amino de otra, eliminando una molécula de agua:



El producto es la **glicilglicina**, un dipéptido. El enlace recién formado es



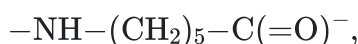
Para dibujarlo, represente un carbono carbonílico unido directamente a un nitrógeno NH , con el carbono carbonílico y el nitrógeno conectados cada uno al resto de la estructura molecular.

Este es un **enlace amida**, denominado **enlace peptídico** cuando une residuos de aminoácidos. La glicilglicina pertenece a los **péptidos**; el mismo enlace conecta los residuos de aminoácidos en las proteínas.

4.4(a) — El compuesto cíclico de importancia técnica

La amida cíclica industrial a la que se hace referencia es la **ϵ -caprolactama**, O=C1CCCCCN1 .

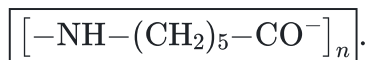
Su anillo puede describirse mediante la secuencia



con el carbono carbonílico unido de nuevo al nitrógeno para cerrar el anillo. Así, el anillo contiene siete átomos: un nitrógeno, cinco carbonos metilénicos y un carbono carbonílico. El oxígeno se encuentra fuera del anillo.

4.4(b) — Polímero obtenido a partir del compuesto cíclico

La polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama da **naílon-6**:



Cada unidad de repetición contiene un enlace amida y cinco grupos metileno consecutivos.

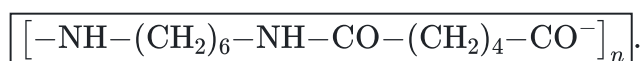
Para una cadena lineal con grupos terminales amino y carboxilo, la polimerización hidrolítica global puede ajustarse explícitamente como



donde $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ representa la ϵ -caprolactama. Los grupos terminales H^- y $-\text{OH}$ completan los grupos amino y carboxilo de los extremos.

4.4(c) — Un polímero isómero de importancia técnica

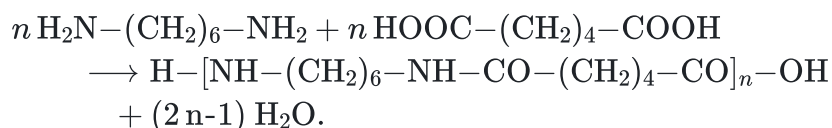
El ejemplo industrial correspondiente es el **nylon-6,6**:



Se forma a partir de:

- **Hexano-1,6-diamina**, también llamada hexametilendiamina, NCCCCCN ;
- **Ácido adípico**, o ácido hexanodioico, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCCC}(\text{O})\text{O}$.

Para una cadena lineal formada a partir de n moléculas de cada monómero, la condensación ajustada es



Las $2n$ moléculas de monómero se unen mediante $2n - 1$ enlaces amida, liberando $2n - 1$ moléculas de agua.

Una unidad de repetición del nylon-6 tiene la composición $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$. Por tanto, dos de estas unidades tienen la composición $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, idéntica a la de una unidad de repetición del nylon-6,6. La conectividad de sus átomos es diferente, lo que explica la relación de isomería solicitada.

4.4(d) — Clasificación

Ambos polímeros sintéticos contienen enlaces $-\text{CO}-\text{NH}^-$ recurrentes en sus cadenas principales y, por tanto, son **poliamidas**.

La solución se comprobó con la solución oficial. Donde esta solución difiere de la solución oficial, la solución oficial contiene un error o una errata.

Problema 5: Compuestos orgánicos A-H a partir de un éster $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$

- Los compuestos **B** y **E** se forman cuando una sustancia orgánica **A** (fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$) reacciona con una disolución de hidróxido de sodio (saponificación).
- La sustancia **B** puede oxidarse en un proceso de dos etapas para dar una sustancia **C**.
- La sustancia **C**, al reaccionar con bromo, da un producto de sustitución **D** que puede hidrolizarse mediante la reacción con una disolución de hidróxido de sodio para producir una sustancia **E**.
- La sustancia **E**, al reaccionar con una cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico, da un compuesto **F** (40.0 % de C, 6.66 % de H, el resto es oxígeno).

- e) La sustancia **F** es un producto importante del metabolismo en los procesos biológicos.
- f) El compuesto **F**, al dejarlo reposar, elimina un mol de agua por cada dos moles de la sustancia, lo que da lugar a la formación de un compuesto inestable **G**.
- g) La sustancia **F** también puede obtenerse a partir de un compuesto **H** que contiene nitrógeno, mediante una reacción de una sola etapa con ácido nitroso. Suponiendo que la reacción transcurre de forma cuantitativa, se forman 4.5 g de la sustancia **F** a partir de 4.45 g de la sustancia **H**.

Cuestiones:

5.1 Escriba todas las ecuaciones de las reacciones químicas mencionadas anteriormente.

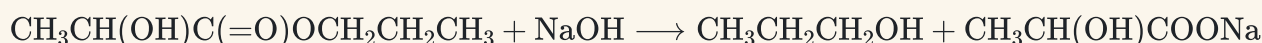
5.2 Dé las fórmulas estructurales de los compuestos orgánicos **A – H**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

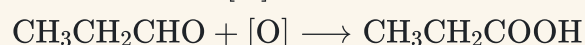
Respuestas

- 5.1.** Las ecuaciones ajustadas, etiquetadas de acuerdo con el enunciado, son:

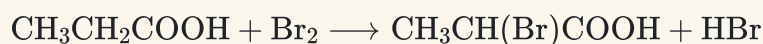
(a) Saponificación



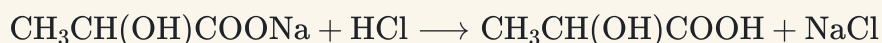
(b) Dos oxidaciones sucesivas



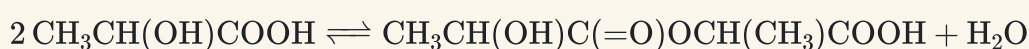
(c) Bromación e hidrólisis alcalina



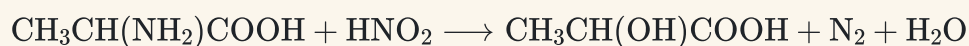
(d) Acidificación



(f) Esterificación intermolecular



(g) Desaminación con ácido nitroso



Aquí, $[\text{O}]$ representa un equivalente de un átomo de oxígeno aportado por un oxidante. El intermedio en (b) es el **propanal**, $\text{CCC}=\text{O}$. El apartado (e) aporta indicios para la identificación y no especifica ninguna reacción adicional.

- 5.2.** Los compuestos orgánicos son:

Compuesto	Nombre	Fórmula estructural condensada	SMILES
A	2-Hidroxipropanoato de propan-1-ilo; lactato de <i>n</i> -propilo	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CC(O)C(=O)OCCC</chem>
B	Propan-1-ol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<chem>CCCO</chem>

Compuesto	Nombre	Fórmula estructural condensada	SMILES
C	Ácido propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	CCC(=O)O
D	Ácido 2-bromopropanoico	CH ₃ CH(Br)COOH	CC(Br)C(=O)O
E	2-Hidroxipropanoato de sodio; lactato de sodio	CH ₃ CH(OH)COO ⁻ , Na ⁺	CC(O)C(=O)[O-].[Na+]
F	Ácido 2-hidroxipropanoico; ácido láctico	CH ₃ CH(OH)COOH	CC(O)C(=O)O
G	Ácido lactoiláctico; ácido 2- [(2-hidroxipropanoil)oxi]propanoico	CH ₃ CH(OH)C(=O)OCH(CH ₃)COOH	CC(O)C(=O)OC(C)C(=O)O
H	Ácido 2-aminopropanoico; alanina	CH ₃ CH(NH ₂)COOH	CC(N)C(=O)O

Solución

5.1. Secuencia de reacciones e identificación

La saponificación en (a) identifica **A** como un éster: **B** es su componente alcohólico y **E** es la sal de sodio de su componente ácido.

La oxidación en dos etapas de (b) es la secuencia característica alcohol primario → aldehído → ácido carboxílico. Esta conserva el esqueleto carbonado. La bromación, la hidrólisis y la acidificación en (c)–(d) también conservan ese esqueleto. Por tanto, **B**, **C**, **D**, **E** y **F** contienen el mismo número de átomos de carbono.

Si ese número es n , el éster **A** contiene n carbonos de su componente alcohólico y n de su componente ácido. Por tanto,

$$2n = 6, \quad n = 3.$$

El alcohol primario de tres carbonos **B** es, en consecuencia, el **propan-1-ol**. Su oxidación da primero **propanal** y después **ácido propanoico C**, como se muestra en las dos ecuaciones ajustadas de (b).

En (c), la α -bromación del ácido propanoico sustituye un hidrógeno del carbono adyacente al grupo carboxilo, dando **ácido 2-bromopropanoico D**. Se entiende que se trata de la reacción habitual de Hell–Volhard–Zelinsky en condiciones adecuadas con la intervención de fósforo, por ejemplo, utilizando tribromuro de fósforo, BrP(Br)Br, seguido de un tratamiento acuoso.

El tratamiento de **D** con hidróxido de sodio acuoso sustituye el bromo por un grupo hidroxilo y neutraliza el grupo carboxilo. Por ello, se requieren **dos equivalentes de hidróxido de sodio**: uno para la sustitución y otro para la neutralización. El producto **E** es el lactato de sodio.

En (d), un equivalente de ácido clorhídrico protona el grupo carboxilato, dando **ácido láctico F**. Su composición puede comprobarse de manera independiente. Para una muestra de 100 g, utilizando las masas molares atómicas redondeadas habituales,

$$n(\text{C}) = \frac{40.0 \text{ g}}{12 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{6.66 \text{ g}}{1 \text{ g mol}^{-1}} = 6.66 \text{ mol},$$

$$n(\text{O}) = \frac{53.34 \text{ g}}{16 \text{ g mol}^{-1}} \approx 3.33 \text{ mol}.$$

Por tanto, la proporción atómica es aproximadamente

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 1 : 2 : 1.$$

La fórmula empírica es CH_2O . Como **F** tiene tres átomos de carbono, su fórmula molecular es $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, en consonancia con el ácido láctico y con la pista metabólica de (e).

En (f), el ácido láctico contiene tanto un grupo alcoholico como un grupo carboxilo. El grupo carboxilo de una molécula esterifica el grupo alcoholico de otra, eliminando una molécula de agua. El **G** resultante, el ácido lactoiláctico, tiene la fórmula



Es un **dímero monoéster de cadena abierta**, que conserva un grupo alcoholico libre y un grupo carboxilo libre. Su formación es reversible por hidrólisis. La formación de un diéster cíclico requeriría la eliminación de dos moléculas de agua a partir de dos moléculas de ácido láctico.

En (g), el ácido nitroso convierte un grupo amino primario en un grupo hidroxilo, con desprendimiento de nitrógeno. Por tanto, la sustitución del grupo hidroxilo del ácido láctico por un grupo amino identifica **H** como **alanina**.

Utilizando masas molares atómicas redondeadas,

$$M(\text{H}) = M(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2) = 89 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{F}) = M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

La ecuación ajustada de desaminación da una conversión molar 1 : 1:

$$n(\text{H}) = \frac{4.45 \text{ g}}{89 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

En consecuencia,

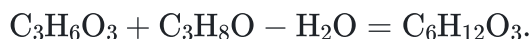
$$m(\text{F}) = 0.0500 \text{ mol} \times 90 \text{ g mol}^{-1} = 4.50 \text{ g},$$

lo que concuerda con los 4.5 g indicados.

Para completar la información, las especies inorgánicas de las ecuaciones son hidróxido de sodio $[\text{Na}^+]$, $[\text{OH}^-]$, agua O , bromo BrBr , bromuro de hidrógeno Br , bromuro de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$, cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico acuoso) Cl , cloruro de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, ácido nitroso $\text{ON}=\text{O}$ y nitrógeno $\text{N}\#\text{N}$.

5.2. Fórmulas estructurales

Las estructuras se dan en la tabla de respuestas. En particular, la unión del grupo carboxilo del ácido láctico al componente alcoholico propan-1-ol da **A**, lactato de *n*-propilo. Su fórmula molecular proporciona una comprobación final:



E es un carboxilato de sodio iónico; el sodio no está unido covalentemente al esqueleto orgánico. **G** contiene un enlace éster entre las dos unidades de ácido láctico.

El problema no especifica ninguna estereoquímica, por lo que los SMILES dejan sin especificar las configuraciones absolutas. En condiciones aquirales ordinarias, la bromación de **C** produce **D** racémico.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Termómetro de gas

Se desea medir la temperatura de una habitación grande mediante un termómetro de gas. Para ello, se llenó un tubo de vidrio de 80 cm^3 de volumen interno con nitrógeno a una temperatura de 20°C y una presión de 101.325 kPa . A continuación, se desplazó el tubo lenta y uniformemente por toda la habitación. Debido a la dilatación térmica, el gas a mayor temperatura sale del tubo y se recoge sobre un líquido cuya presión de vapor es despreciable. El volumen total del gas que salió del tubo fue de 35 cm^3 a una temperatura de 20°C y una presión de 101.325 kPa .

Preguntas:

- 6.1** ¿Cuántos moles de nitrógeno se utilizaron para llenar el tubo de vidrio?
- 6.2** ¿Cuántos moles de nitrógeno salieron del tubo a la temperatura más alta?
- 6.3** Calcule la temperatura media de la habitación estudiada suponiendo que la dilatación térmica del tubo de vidrio es despreciable.
- 6.4** ¿Cambia algo si, en lugar de nitrógeno puro, se utiliza una mezcla que contiene un 50 % en volumen de nitrógeno y un 50 % en volumen de hidrógeno?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1** Inicialmente, $3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de nitrógeno, N_2 , $\text{N}\#\text{N}$.
- **6.2** Nitrógeno que salió del tubo: $1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
- **6.3** La temperatura deducida de la habitación es aproximadamente $521 \text{ K} = 248^\circ\text{C}$.
- **6.4** La temperatura deducida y las cantidades totales de moles no cambian para una mezcla ideal en la que no se producen reacciones. Para una mezcla que se mantiene homogénea, el nitrógeno y el hidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$, aportan cada uno $1.66 \times 10^{-3} \text{ mol}$ inicialmente y $7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}$ al gas que salió del tubo.

Solución

Se consideran los gases ideales y se supone que su presión durante la expansión permanece igual a la presión atmosférica indicada. Se utiliza

$$pV = nRT, \quad R = 8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

con la temperatura de referencia

$$T_0 = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}.$$

6.1

El volumen inicial de nitrógeno es

$$V_0 = 80 \text{ cm}^3 = 0.080 \text{ L}.$$

Por tanto,

$$n_0 = \frac{pV_0}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.080 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 3.3259 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Así,

$$n_0 \approx 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.2

El gas que salió del tubo se mide a la misma temperatura y presión de referencia. Como la presión de vapor del líquido sobre el que se recoge el gas es despreciable, no es necesario aplicar ninguna corrección por la presión de vapor.

$$n_{\text{escaped}} = \frac{pV_{\text{escaped}}}{RT_0} = \frac{(101.325 \text{ kPa})(0.035 \text{ L})}{(8.314 \text{ kPa L mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})} = 1.4551 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$n_{\text{escaped}} \approx 1.46 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

6.3

La cantidad que queda en el tubo es

$$n_{\text{remaining}} = n_0 - n_{\text{escaped}} = 1.8708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Como ambos volúmenes medidos corresponden a la misma temperatura y presión,

$$\frac{n_{\text{remaining}}}{n_0} = \frac{80 - 35}{80} = \frac{45}{80}.$$

El tubo de vidrio conserva su volumen de 80 cm^3 . Al aplicar la ley de los gases ideales a su estado inicial y a su estado tras el calentamiento, se obtiene

$$pV_0 = n_0RT_0 = n_{\text{remaining}}RT.$$

En consecuencia,

$$T = T_0 \frac{n_0}{n_{\text{remaining}}} = 293.15 \text{ K} \times \frac{80}{45} = 521.16 \text{ K}.$$

Al convertir a grados Celsius,

$$t = (521.16 - 273.15) ^\circ\text{C} = 248.01 ^\circ\text{C}.$$

Así, el resultado buscado de la medición con el termómetro es

$$T \approx 521 \text{ K}, \quad t \approx 248 ^\circ\text{C}.$$

6.4

Para una mezcla ideal de nitrógeno, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$, e hidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$,

$$pV = (n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2})RT.$$

A la misma temperatura y presión, las fracciones en volumen son iguales a las fracciones molares. Por tanto, la mezcla especificada tiene

$$x_{\text{N}_2} = x_{\text{H}_2} = 0.50.$$

La ley de los gases ideales depende de la **cantidad total de gas**, independientemente de su identidad molecular. Por tanto, la cantidad total inicial, la cantidad total que salió del tubo y la temperatura deducida no cambian.

La cantidad de nitrógeno propiamente dicha se reduce a la mitad. Suponiendo que el gas que sale tiene la misma composición que el gas homogéneamente mezclado en el tubo, a cada componente le corresponden

$$n_{i,0} = \frac{n_0}{2} \approx 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

y

$$n_{i,\text{escaped}} = \frac{n_{\text{escaped}}}{2} \approx 7.28 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 7: Acumulador de plomo

La densidad de una disolución de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo cargado debe ser igual a $\rho = 1.28 \text{ g cm}^{-3}$, lo que corresponde a una disolución que contiene un 36.87 % de H_2SO_4 en masa. En un acumulador de plomo descargado, no debe disminuir por debajo del valor de $\rho = 1.10 \text{ g cm}^{-3}$, que corresponde a una disolución de ácido sulfúrico al 14.35 %.

(La constante de Faraday F es igual a 26.8 Ah mol^{-1} .)

Cuestiones:

7.1 Escriba la ecuación de la reacción electroquímica global que tiene lugar en el acumulador de plomo durante la carga y la descarga.

7.2 Calcule las masas de H_2O y H_2SO_4 que se consumen o se forman según la ecuación del apartado 1.

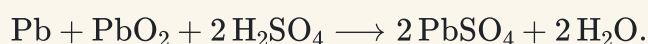
7.3 Calcule la masa de H_2SO_4 que debe añadirse a un acumulador de plomo con una capacidad de 120 Ah para que el contenido de H_2SO_4 se encuentre dentro del intervalo indicado en el enunciado.

7.4 Calcule la diferencia entre los volúmenes de las disoluciones de ácido sulfúrico en un acumulador de plomo cargado y descargado con una capacidad de 120 Ah.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **7.1** Descarga:



La carga tiene lugar mediante la reacción inversa.

- **7.2** Por cada reacción tal como está escrita, que corresponde a 53.6 Ah, la descarga **consume** 196 g de H_2SO_4 y **forma** 36.0 g de H_2O . De manera equivalente, estas cantidades son 3.66 y 0.672 g Ah^{-1} , respectivamente. Para 120 Ah, son 439 g y 80.6 g. Durante la carga se invierten el consumo y la formación.

- **7.3** La cantidad inicial mínima de H_2SO_4 puro es

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 634 \text{ g},$$

contenida en aproximadamente 1.72 kg de electrolito en el estado cargado.

- **7.4**

$$V_{\text{charged}} - V_{\text{discharged}} = 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3 = 0.106 \text{ L}.$$

El volumen del electrolito disminuye durante la descarga.

Solución

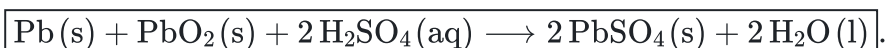
7.1

Durante la descarga, el plomo metálico se oxida del estado de oxidación 0 al +II, mientras que el plomo del óxido de plomo(IV) se reduce del +IV al +II. En ambos electrodos se forma sulfato de plomo(II).

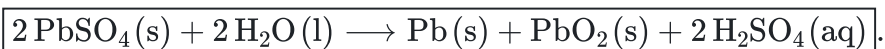
Las semirreacciones de descarga son:



Al sumarlas se obtiene la reacción global de descarga:



Durante la carga, una fuente externa impulsa la reacción inversa:



Las especies moleculares e iónicas utilizadas aquí son el ácido sulfúrico, OS(=O)(=O)O ; el agua, O ; el ion sulfato, $[\text{O-}] \text{S(=O)(=O)} [\text{O-}]$; y el ion hidrógeno, $[\text{H+}]$. El ion hidrógeno en disolución acuosa representa un protón solvatado. El plomo, el óxido de plomo(IV) y el sulfato de plomo(II) son fases sólidas extendidas; las representaciones SMILES moleculares no describen sus redes cristalinas.

7.2

Se utilizan las masas molares

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{H}_2\text{O}) = 18.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para la reacción global tal como está escrita, dos moles de electrones pasan por el circuito externo. La carga correspondiente es

$$Q_0 = (2 \text{ mol})(26.8 \text{ Ah mol}^{-1}) = 53.6 \text{ Ah}.$$

Para este avance de reacción, la descarga consume

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \text{ mol})(98.0 \text{ g mol}^{-1}) = 196 \text{ g}$$

y forma

$$m(\text{H}_2\text{O}) = (2 \text{ mol})(18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 36.0 \text{ g}.$$

Por tanto, se consume un mol de ácido y se forma un mol de agua por cada mol de electrones transferidos. Para una carga Q ,

$$m_{\text{ácido consumido}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{SO}_4), \quad m_{\text{agua formada}} = \frac{Q}{F} M(\text{H}_2\text{O}).$$

Por amperio-hora, estas cantidades son

$$\frac{98.0}{26.8} = 3.66 \text{ g Ah}^{-1}, \quad \frac{18.0}{26.8} = 0.672 \text{ g Ah}^{-1}.$$

Para la descarga de 120 Ah considerada en los apartados siguientes,

$$n(e^-) = \frac{120 \text{ Ah}}{26.8 \text{ Ah mol}^{-1}} = 4.47761 \text{ mol}.$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} a &\equiv m_{\text{ácido consumido}} = 4.47761(98.0) = 438.806 \text{ g}, \\ b &\equiv m_{\text{agua formada}} = 4.47761(18.0) = 80.5970 \text{ g}. \end{aligned}$$

La carga consume la misma masa de agua y regenera la misma masa de ácido.

7.3

Sea m_c la masa de electrolito en el acumulador cargado. Su masa inicial de ácido es

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687m_c.$$

Después de la descarga, la masa de ácido es $0.3687m_c - a$. Puesto que se consume ácido y se forma agua, la masa total del electrolito pasa a ser

$$m_d = m_c - a + b = m_c - 358.209 \text{ g}.$$

La cantidad inicial mínima se obtiene cuando la descarga de 120 Ah alcanza exactamente la concentración mínima de ácido permitida:

$$\frac{0.3687m_c - a}{m_c - a + b} = 0.1435.$$

Despejando,

$$m_c = \frac{a - 0.1435(a - b)}{0.3687 - 0.1435} = \frac{438.806 - 0.1435(358.209)}{0.2252} = 1720.26 \text{ g}.$$

La masa inicial necesaria de ácido sulfúrico puro es, por tanto,

$$m_{\text{acid},c} = 0.3687(1720.26) = 634.261 \text{ g},$$

o bien

$$\boxed{m_{\text{acid},c} = 634 \text{ g}}.$$

Como comprobación, después de la descarga el electrolito contiene

$$634.261 - 438.806 = 195.455 \text{ g}$$

de ácido en 1362.05 g de disolución, lo que da

$$\frac{195.455}{1362.05} \times 100\% = 14.35\%.$$

7.4

Utilizando las densidades dadas y conservando cifras adicionales hasta la resta final,

$$V_c = \frac{m_c}{\rho_c} = \frac{1720.26 \text{ g}}{1.28 \text{ g cm}^{-3}} = 1343.95 \text{ cm}^3.$$

La masa del electrolito en el estado descargado es

$$m_d = 1720.26 - 438.806 + 80.5970 = 1362.05 \text{ g},$$

por lo que su volumen es

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d} = \frac{1362.05 \text{ g}}{1.10 \text{ g cm}^{-3}} = 1238.23 \text{ cm}^3.$$

Por consiguiente,

$$\boxed{V_c - V_d = 105.725 \text{ cm}^3 \approx 1.06 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.