

IChO 1977

Problemas teóricos y soluciones · Bratislava, Checoslovaquia · 8 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1977/

Problema 1: Sales $M_2S_2O_x$ de oxoácidos del azufre

Compare tres sales de composición $M_2S_2O_x$, donde x toma tres valores enteros pequeños diferentes y M es un metal alcalino. A cada una de las tres sales le corresponden algunas de las siguientes afirmaciones:

- El enlace $O-O$ es característico del anión.
- El enlace $S-S$ es característico del anión.
- El enlace $S-O-S$ es característico del anión.
- Se forma por descomposición térmica del hidrogenosulfato.
- Se forma por oxidación anódica del hidrogenosulfato.
- Se forma por la reacción de una disolución acuosa de sulfito con azufre.
- Su disolución acuosa disuelve el bromuro de plata.
- La neutralización de su disolución acuosa con el hidróxido MOH produce el sulfato M_2SO_4 .
- En disolución acuosa, es capaz de oxidar una sal de $Mn(II)$ a permanganato.

Cuestiones:

1.1 Complete los valores correctos de x en las fórmulas de la tabla e indique en la casilla correspondiente, mediante las letras apropiadas, las afirmaciones que pueden aplicarse a cada una de las sales dadas:

$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					

1.2 Escriba las fórmulas estructurales de los aniones de las tres sales anteriores e identifique en ellas los enlaces σ y los enlaces π .

1.3 Escriba las ecuaciones químicas que expresan los procesos descritos en las afirmaciones correspondientes a las letras d, e, f, g, h, i.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1

Sal	x	Afirmaciones aplicables
Tiosulfato, $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
Disulfato (pirosulfato), $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
Peroxodisulfato, $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

Estas sales pueden ocupar las tres filas de la hoja de respuestas en el orden mostrado; las casillas de afirmaciones que no se utilicen se dejan en blanco.

• **1.2**

Los siguientes SMILES especifican estructuras de Lewis convencionales de los aniones. Se omiten los contraiones de metal alcalino no especificados.

Anión	SMILES	Enlaces σ	Enlaces π formales
Tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]	4	2
Disulfato, $S_2O_7^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-]	8	4
Peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]	9	4

• **1.3**

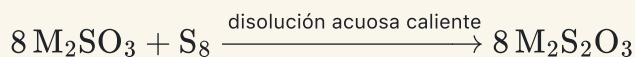
d) Condensación térmica:



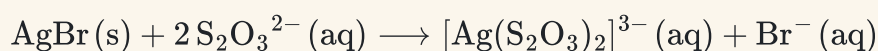
e) Oxidación anódica:



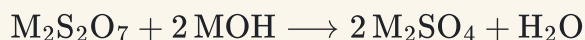
f) Reacción con azufre:



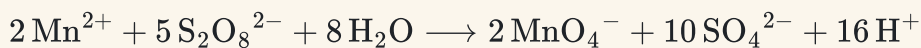
g) Disolución por formación de un complejo:



h) Neutralización:



i) Oxidación del manganeso(II):



Solución

1.1 Identificación de las sales

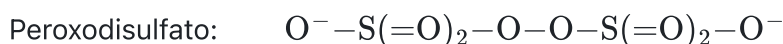
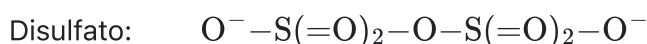
Tiosulfato, $M_2S_2O_3$. La adición de azufre a una disolución acuosa de sulfito introduce un átomo de azufre terminal unido directamente al átomo de azufre central. Por tanto, el anión tiosulfato resultante contiene un enlace S—S y cumple **b** y **f**. También forma un complejo soluble de plata(I), lo que permite que su disolución disuelva el bromuro de plata: **g**.

Disulfato, $M_2S_2O_7$. El calentamiento de dos unidades fórmula de un hidrogenosulfato de metal alcalino elimina una molécula de agua. El anión resultante contiene dos centros de azufre unidos mediante un átomo de oxígeno puente, lo que da lugar a una unión $S-O-S$. Por tanto, se cumplen **c** y **d**. En agua, el disulfato se hidroliza a hidrogenosulfato; la neutralización posterior produce sulfato, lo que explica **h**.

Peroxodisulfato, $M_2S_2O_8$. Este anión contiene dos grupos derivados del sulfato conectados por un enlace peróxido $O-O$. Se produce por oxidación anódica del hidrogenosulfato, por lo que se cumplen **a** y **e**. Su fuerte acción oxidante permite convertir el manganeso(II) en permanganato, lo que corresponde a **i**.

1.2 Estructuras y asignación de enlaces

Un conjunto adecuado de fórmulas estructurales de Lewis convencionales es:



En estas fórmulas, cada $S(=O)_2$ indica dos átomos de oxígeno terminales distintos, cada uno representado con un enlace doble al azufre. Cada enlace simple es un enlace σ ; cada enlace doble contiene un enlace σ y un enlace π .

- **Tiosulfato:** tres uniones $S-O$ y una unión $S-S$ dan **cuatro enlaces** σ . Los dos enlaces dobles $S=O$ representados aportan **dos enlaces** π .
- **Disulfato:** cada azufre tiene cuatro átomos de oxígeno vecinos, lo que da **ocho enlaces** σ en total. El oxígeno puente participa en dos enlaces simples $S-O$. Cuatro enlaces dobles terminales $S=O$ aportan **cuatro enlaces** π .
- **Peroxodisulfato:** ocho uniones $S-O$ y la unión peróxido $O-O$ dan **nueve enlaces** σ . Cuatro enlaces dobles terminales $S=O$ aportan **cuatro enlaces** π .

Los cuatro átomos vecinos de cada átomo de azufre central presentan una disposición aproximadamente tetraédrica; las fórmulas escritas no implican estructuras planas. Los enlaces dobles y las cargas terminales son asignaciones formales de Lewis: la resonancia deslocaliza los enlaces y la carga entre las posiciones de los oxígenos terminales, por lo que los dibujos no implican enlaces π permanentemente localizados.

1.3 Explicación y ajuste de las reacciones

d) Descomposición térmica del hidrogenosulfato

Dos unidades de hidrogenosulfato se condensan con pérdida de una molécula de agua. El oxígeno restante conecta los dos centros de azufre y produce disulfato:



e) Oxidación anódica del hidrogenosulfato

La oxidación libera electrones en el ánodo:



La ecuación conserva tanto los átomos como la carga: cada miembro tiene una carga neta de -2 . El azufre permanece en el estado de oxidación $+6$; la formación del enlace peróxido cambia el estado de oxidación de dos átomos de oxígeno de -2 a -1 .

f) Reacción del sulfito con azufre

El sulfito incorpora un átomo de azufre adicional por anión. Al escribir el azufre elemental como ciclooctaazufre, se obtiene la ecuación iónica ajustada con coeficientes enteros:



El ciclooctaazufre tiene el SMILES S1SSSSSSS1; su anillo adopta normalmente una conformación de corona plegada, que este SMILES no especifica.

g) Disolución del bromuro de plata

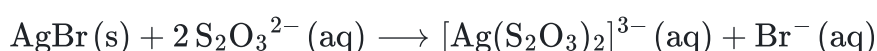
El tiosulfato en exceso se une a la plata(I), formando **bis(tiosulfato)argentato(I)**, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Su SMILES con enlaces dativos es:



Las flechas representan la donación desde los átomos de azufre terminales a la plata(I). La representación convencional con número de coordinación dos presenta una disposición azufre-plata-azufre aproximadamente lineal; el SMILES registra la conectividad, no este ángulo.

La formación del complejo disminuye la concentración de iones plata libres y desplaza el equilibrio de disolución hacia la plata disuelta:



La carga neta es -4 en ambos miembros.

h) Neutralización del disulfato en disolución acuosa

El disulfato se hidroliza primero:



A continuación, se neutraliza el hidrogenosulfato:



Al sumar la primera ecuación al doble de la segunda se obtiene:



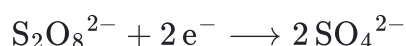
Al restituir los contraiones de metal alcalino se obtiene la ecuación molecular que figura en las Respuestas.

i) Oxidación del manganeso(II) a permanganato

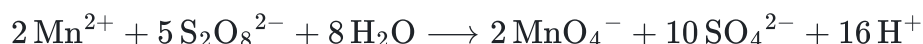
El manganeso pasa del estado de oxidación $+2$ al $+7$, perdiendo cinco electrones por átomo de manganeso:



Cada ion peroxodisulfato acepta dos electrones:



Al multiplicar la semirreacción del manganeso por dos y la semirreacción del peroxodisulfato por cinco, se cancelan diez electrones:



Por tanto, la proporción molar requerida es de **cinco iones peroxodisulfato por cada dos iones manganeso(II)**. Esta oxidación se realiza habitualmente en disolución ácida, con calentamiento y un catalizador de plata(I).

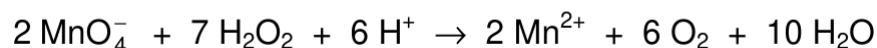
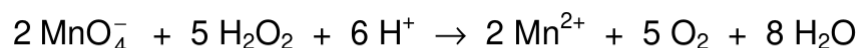
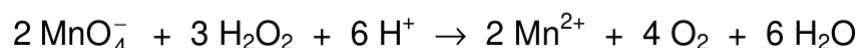
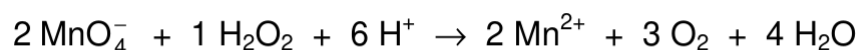
Para completar la información, a continuación se identifican las demás especies químicas utilizadas en estas ecuaciones. El SMILES del bromuro de plata representa sus iones constituyentes, no su red cristalina.

Especie	Fórmula	SMILES
Ion hidrogenosulfato	HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>
Ion sulfito	SO_3^{2-}	<chem>[O-]S(=O)[O-]</chem>
Ion sulfato	SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Agua	H_2O	<chem>O</chem>
Ion hidróxido	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ion hidrógeno, que representa la acidez acuosa	H^+	<chem>[H+]</chem>
Bromuro de plata	AgBr	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>
Ion plata(I)	Ag^+	<chem>[Ag+]</chem>
Ion bromuro	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Ion manganeso(II)	Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
Ion permanganato	MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 2: Permanganato y peróxido de hidrógeno

La reacción de los iones permanganato con el peróxido de hidrógeno en disolución ácida produce una sal de Mn(II) y, al mismo tiempo, se desprende oxígeno:



Cuestiones:

1. Las posibles proporciones de los reactivos en las ecuaciones anteriores están expresadas por:

- a) todas las ecuaciones ☐
- b) solo algunas de las ecuaciones ☐
- c) solo una ecuación ☐
- d) ninguna ☐

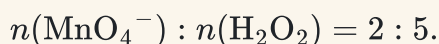
Indique la afirmación correcta con una cruz en la casilla correspondiente y explique su decisión.

2. ¿Cuál de los reactivos es un agente oxidante y cuál es un agente reductor?
3. ¿Cuánto permanganato de potasio se necesita para desprender 112 cm³ de oxígeno en condiciones normales de presión y temperatura (STP) a partir de un exceso de peróxido de hidrógeno en disolución ácida?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. **c) solo una ecuación:** la tercera ecuación. Marque con una cruz la casilla junto a **c)**. La proporción molar de los reactivos es



2. **Agente oxidante:** ion permanganato, MnO_4^- , [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

Agente reductor: peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , OO.

3. 0.316 g de permanganato de potasio, KMnO_4 , [K+] . [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

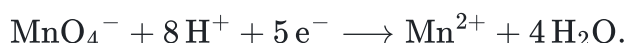
Solución

Las otras especies utilizadas a continuación son el ion hidrógeno, H^+ , [H+]; el ion manganeso(II), Mn^{2+} , [Mn+2]; el dioxígeno, O_2 , O=O; y el agua, H_2O , O. El permanganato de potasio contiene iones potasio, K^+ , [K+], e iones permanganato. El permanganato es tetraédrico; su SMILES proporciona una representación formal de los enlaces, en lugar de la geometría o la deslocalización por resonancia.

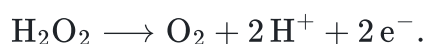
1. Selección de la ecuación de reacción

Las cuatro ecuaciones propuestas están ajustadas tanto en átomos como en carga total. Para identificar la ecuación que describe la reacción de oxidación-reducción indicada, debemos considerar los procesos de oxidación y reducción.

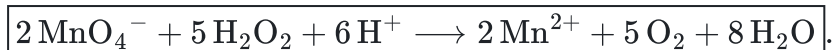
El manganeso pasa del estado de oxidación +7 en el permanganato a +2, aceptando cinco electrones por átomo de manganeso. Su semirreacción de reducción en disolución ácida es



El peróxido de hidrógeno se oxida a dioxígeno. Cada átomo de oxígeno pasa del estado de oxidación -1 a 0, por lo que cada molécula de peróxido cede dos electrones:



Al multiplicar la semirreacción de reducción por dos y la semirreacción de oxidación por cinco, se transfieren diez electrones en cada sentido. Al sumar y cancelar los electrones y los iones hidrógeno sobrantes, se obtiene



Por tanto, **la tercera ecuación** expresa la estequiometría de esta reacción de oxidación-reducción, y la opción correcta es **c**).

2. Identificación de los agentes oxidante y reductor

- **El permanganato es el agente oxidante:** acepta electrones y se reduce, mientras el manganeso pasa de $+7$ a $+2$.
- **El peróxido de hidrógeno es el agente reductor:** cede electrones y se oxida, mientras el oxígeno pasa de -1 a 0 .

Los iones hidrógeno proporcionan el medio ácido; su estado de oxidación no cambia.

3. Cálculo del permanganato de potasio necesario

Utilizando el volumen molar convencional de un gas en condiciones normales de presión y temperatura (STP),

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

la cantidad de sustancia de oxígeno es

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

La ecuación ajustada produce cinco moles de oxígeno por cada dos moles de permanganato. Cada mol de permanganato de potasio aporta un mol de iones permanganato, por lo que

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5} n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Utilizando masas atómicas estándar redondeadas,

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Ácidos ciclobutanodicarboxílicos isómeros

Las letras **A**, **B**, **C**, **D**, y **E** representan ácidos ciclobutanodicarboxílicos isómeros, uno de los cuales es una forma racémica.

Se demostró que:

- solo el compuesto **C** forma fácilmente un anhídrido cíclico,
- B** produce un anhídrido cíclico únicamente a temperaturas más altas,
- de todos los ácidos investigados, solo **A** libera dióxido de carbono al calentarse,
- D** y **E** no experimentan cambios a temperaturas más altas,

e) 2 moles del éster dietílico del ácido malónico, al reaccionar con etóxido de sodio (EtONa), se transforman en una sal sódica que, al reaccionar con yoduro de metileno (CH₂I₂), produce un tetraéster C₁₅H₂₄O₈. Este nuevo éster da un tetraéster C₁₆H₂₄O₈ al reaccionar con 2 moles de etóxido de sodio y 1 mol de yoduro de metileno. Este último tetraéster se transforma mediante hidrólisis alcalina y posterior acidificación en un ácido tetracarboxílico que, al calentarse, da una mezcla de **B** y **E**.

Cuestiones:

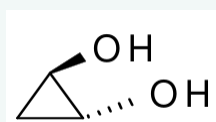
3.1 Indique las fórmulas correspondientes a las letras **A**, **B**, **C**, **D**, y **E**. Marque el grupo que se encuentra por encima del plano del anillo con



, y el que se encuentra por debajo del plano con



Por ejemplo:



3.2 Exprese los procesos a), b) y c) mediante ecuaciones químicas.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1** Las asignaciones son:

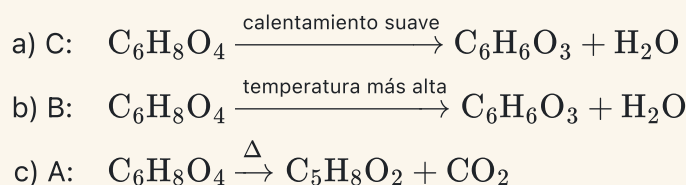
Letra	Identidad	SMILES
A	Ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	Ácido cis -ciclobutano-1,3-dicarboxílico	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	Ácido cis -ciclobutano-1,2-dicarboxílico, la forma meso	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	Ácido trans -ciclobutano-1,2-dicarboxílico, un racemato 1:1 de los enantiómeros (<i>1R</i> , <i>2R</i>) y (<i>1S</i> , <i>2S</i>)	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> y <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	Ácido trans -ciclobutano-1,3-dicarboxílico	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

Para los dibujos solicitados, numere un anillo de ciclobutano cuadrado idealizado en sentido horario:

Letra	Posiciones de los dos grupos carboxilo	Representación mediante cuñas sólidas y discontinuas
A	Ambos en el carbono 1	Una cuña sólida y una cuña discontinua
B	Carbonos 1 y 3	Ambas cuñas sólidas

Letra	Posiciones de los dos grupos carboxilo	Representación mediante cuñas sólidas y discontinuas
C	Carbonos 1 y 2	Ambas cuñas sólidas
D	Carbonos 1 y 2	Una cuña sólida y una cuña discontinua; muestre a su lado su imagen especular, en igual proporción
E	Carbonos 1 y 3	Una cuña sólida y una cuña discontinua

- **3.2** Las reacciones ajustadas son:



Los productos orgánicos son, respectivamente:

Proceso	Producto	SMILES
a)	Anhídrido cíclico del ácido cis-ciclobutano-1,2-dicarboxílico	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
b)	Anhídrido cíclico del ácido cis-ciclobutano-1,3-dicarboxílico	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>
c)	Ácido ciclobutanocarboxílico	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

Los productos de molécula pequeña son agua, O, y dióxido de carbono, O=C=O.

Solución

3.1 — Identificación de los cinco ácidos

Hay tres disposiciones posibles de dos grupos carboxilo en un anillo de ciclobutano: **1,1**, **1,2** y **1,3**. Las disposiciones 1,2 y 1,3 presentan, cada una, formas cis y trans. Si se cuenta un par de enantiómeros como una forma racémica, se obtienen las cinco sustancias del enunciado.

Identificación de A.

El isómero 1,1 contiene dos grupos carboxilo unidos al mismo carbono, la disposición característica de un ácido malónico sustituido. Al calentarse, puede perder un grupo carboxilo en forma de dióxido de carbono, sustituyéndose dicho grupo por hidrógeno. Por consiguiente,

A es el ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico.

La síntesis de la observación e) determina qué isómeros de posición son **B** y **E**.

Los reactivos de partida son malonato de dietilo, CCOC(=O)CC(=O)OCC; etóxido de sodio, [Na+].[CC][O-]; y diyodometano (yoduro de metileno), C(I)I. El etanol, CCO, y el yoduro de sodio, [Na+].[I-], son los coproductos de las etapas de alquilación.

El etóxido extrae un protón ácido del grupo metileno de cada una de dos moléculas de malonato de dietilo. A continuación, sus átomos de carbono sustituyen a los dos yoduros de una molécula de diyodometano, dando lugar a la unión



Aquí, Et representa un grupo etilo. El producto es el **propano-1,1,3,3-tetracarboxilato de tetraetilo**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. La reacción neta ajustada es



Su fórmula molecular concuerda con la indicada, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$.

Cada carbono terminal de malonato conserva un hidrógeno. La extracción de estos dos hidrógenos con dos equivalentes de etóxido permite que una segunda molécula de diyodometano una los mismos dos carbonos mediante otro grupo metileno. Así se cierra un anillo de cuatro miembros:

- Los carbonos 1 y 3 del anillo son los carbonos originales del malonato, cada uno de los cuales lleva dos grupos éster.
- Los carbonos 2 y 4 del anillo son los dos grupos metileno introducidos a partir del diyodometano.

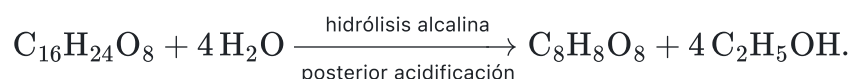
Por tanto, el producto es el **ciclobutano-1,1,3,3-tetracarboxilato de tetraetilo**,

$\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C1}$:



La hidrólisis y la acidificación sustituyen los cuatro grupos etoxi por grupos hidroxilo, produciendo **ácido ciclobutano-1,1,3,3-tetracarboxílico**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C1}$.

La conversión global del éster en ácido es



El calentamiento elimina un grupo carboxilo de cada par geminal:



Los grupos carboxilo restantes están necesariamente en las **posiciones 1 y 3**. Sus orientaciones relativas pueden ser cis o trans; por tanto, la mezcla de productos indicada establece que **B y E son los dos ácidos ciclobutano-1,3-dicarboxílicos**. No se especifica la proporción de la mezcla.

Distinción entre B y E.

En el isómero cis-1,3, ambos grupos carboxilo se encuentran en la misma cara del anillo y pueden formar un puente de oxígeno por deshidratación. El anhídrido puenteado, cuya geometría está restringida, requiere una temperatura más alta. El isómero trans-1,3 tiene los grupos en caras opuestas y permanece inalterado en las condiciones indicadas. Por tanto,

B es cis-1,3; E es trans-1,3.

Distinción entre C y D.

Las sustancias restantes son los isómeros cis- y trans-1,2. Los grupos carboxilo adyacentes situados en la misma cara pueden formar fácilmente un anillo de anhídrido de cinco miembros, por lo que

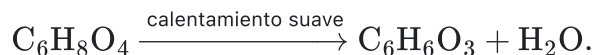
C es cis-1,2; D es trans-1,2.

El isómero cis-1,2 tiene configuraciones opuestas en sus dos carbonos estereogénicos y es meso. El isómero trans-1,2 presenta las configuraciones enantioméricas ($1R, 2R$) y ($1S, 2S$), por lo que **D es la forma racémica**.

Los dibujos cuadrados de la sección Respuestas especifican las configuraciones relativas. Los anillos reales de ciclobutano están plegados; las cuñas sólidas y discontinuas indican las dos caras del anillo, sin implicar una conformación perfectamente plana.

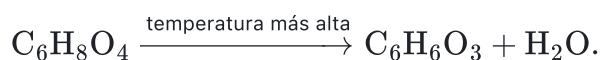
3.2 — Ecuaciones y explicación de las reacciones térmicas

a) Formación fácil de un anhídrido a partir de C



El reactivo es el ácido cis-ciclobutano-1,2-dicarboxílico; el producto es su anhídrido cíclico, cuya estructura se ha indicado anteriormente. Los dos grupos carboxilo adyacentes se encuentran en la misma cara. La deshidratación une sus carbonos carbonílicos mediante un átomo de oxígeno, formando un **anillo de anhídrido de cinco miembros fusionado con el anillo de ciclobutano**.

b) Formación de un anhídrido a partir de B a una temperatura más alta



El reactivo es el ácido cis-ciclobutano-1,3-dicarboxílico; el producto es su anhídrido cíclico. En este caso, el puente une carbonos opuestos del anillo. Un ciclo que contiene el grupo anhídrido tiene **seis miembros**, pero está restringido dentro de una estructura bicíclica puenteada. Esta geometría menos favorable explica la mayor temperatura necesaria.

Aunque los dos anhídridos tienen la misma fórmula molecular, sus conectividades difieren, como muestran sus SMILES.

c) Descarboxilación de A



El ácido ciclobutano-1,1-dicarboxílico experimenta una descarboxilación de tipo malónico para dar ácido ciclobutanocarboxílico. Un grupo carboxilo se sustituye por hidrógeno, mientras que el anillo de ciclobutano permanece intacto. Por tanto, un mol de **A** libera un mol de dióxido de carbono.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Hidrólisis de un éster ópticamente activo C₆H₁₂O₂

Un éster ópticamente activo (11.6 g) de fórmula molecular C₆H₁₂O₂ se hidrolizó por calentamiento con un exceso de disolución acuosa de hidróxido de sodio. Una vez terminada la hidrólisis, la mezcla de reacción alcalina se extrajo varias veces con éter. La disolución acuosa no presentaba actividad óptica. Los extractos etéreos reunidos se secaron con sulfato de magnesio anhidro. La disolución etérea se filtró, se eliminó el éter por destilación y el residuo se volvió a destilar. Se obtuvieron 7.4 g (100 %) de un líquido que hervía a 100 °C.

Cuestiones:

1. Escriba la fórmula estructural del éster.
2. ¿Cuál sería la estructura de un éster con la misma fórmula molecular, es decir, C₆H₁₂O₂, si la disolución acuosa obtenida tras la hidrólisis alcalina realizada de la manera descrita anteriormente fuera ópticamente activa?

3. Escriba las ecuaciones de la hidrólisis alcalina de ambos ésteres con disolución de hidróxido de sodio.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

Los SMILES estereoquímicos que se muestran a continuación representan enantiómeros representativos. Al sustituir @ por @@ se obtienen los enantiómeros opuestos correspondientes, que son igualmente compatibles con la información proporcionada.

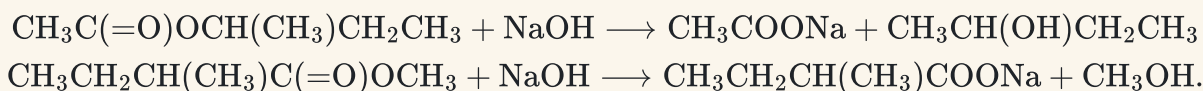
1. **Etanoato de butan-2-ilo (acetato de sec-butilo)**, CC(=O)O[C@H](C)CC:



2. **2-Metilbutanoato de metilo**, COC(=O)[C@H](C)CC:



3. Las ecuaciones ajustadas de hidrólisis son:



La primera reacción produce **etanoato de sodio**, [Na+].[CC(=O)[O-]], y **butan-2-ol**, O[C@H](C)CC. La segunda produce **2-metilbutanoato de sodio**, [Na+].[O-]C(=O)[C@H](C)CC, y **metanol**, CO. El reactivo es **hidróxido de sodio**, [Na+].[OH-].

Solución

1. Identificación del éster original

La hidrólisis alcalina de un éster produce un mol de alcohol y un mol de carboxilato de sodio por mol de éster. El alcohol neutro se recupera de los extractos orgánicos, mientras que el carboxilato de sodio permanece en la disolución acuosa.

Utilizando las masas atómicas enteras habituales, la masa molar del éster es

$$M_{\text{éster}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$n_{\text{éster}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

La hidrólisis y la recuperación del alcohol son cuantitativas, por lo que

$$n_{\text{alcohol}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{alcohol}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

El éster tiene un grado de insaturación:

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

Su grupo carbonilo explica por completo esta insaturación; en consecuencia, el fragmento alcohólico es saturado y acíclico. Un alcohol monohidroxílico saturado tiene la fórmula $C_kH_{2k+2}O$, lo que da

$$M_{\text{alcohol}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

Por tanto,

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

de modo que el alcohol tiene la fórmula molecular $C_4H_{10}O$.

Cuatro de los seis átomos de carbono del éster pertenecen al fragmento alcohólico, por lo que quedan dos en el fragmento ácido. Este último debe ser, por tanto, el grupo etanoato, que es aquiral. La actividad óptica del éster debe proceder del fragmento alcohólico de cuatro carbonos.

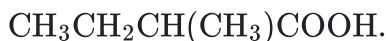
Entre los alcoholes saturados de cuatro carbonos, solo el **butan-2-ol**, $O[C@H](C)CC$, es quiral. Su carbono portador del grupo hidroxilo tiene cuatro sustituyentes diferentes: hidroxilo, hidrógeno, metilo y etilo. Su punto de ebullición concuerda con los 100°C indicados.

El éster es, por tanto, **etanoato de butan-2-ilo**, $CC(=O)O[C@H](C)CC$. La hidrólisis deja etanoato de sodio aquiral en la fase acuosa, lo que explica su inactividad óptica.

2. Identificación cuando la disolución acuosa es ópticamente activa

Tras la extracción del alcohol, la actividad óptica de la disolución acuosa requiere un carboxilato quiral no racémico.

El ácido monocarboxílico saturado y acíclico más pequeño capaz de tener un carbono estereogénico es el **ácido 2-metilbutanoico**, $O=C(O)[C@H](C)CC$:



Su carbono estereogénico está unido a hidrógeno y a grupos metilo, etilo y carboxilo, todos diferentes. Este fragmento ácido contiene cinco átomos de carbono.

Como el éster contiene seis átomos de carbono en total, solo queda uno para el grupo derivado del alcohol. Ese grupo debe ser metilo. El éster buscado es, en consecuencia, **2-metilbutanoato de metilo**, $COC(=O)[C@H](C)CC$.

Su hidrólisis produce 2-metilbutanoato de sodio ópticamente activo en la fase acuosa y metanol aquiral como alcohol.

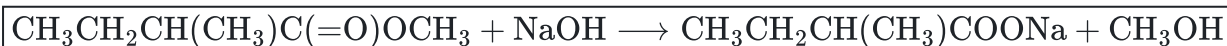
3. Ecuaciones de hidrólisis y resultado estereoquímico

Al calentarlo con hidróxido de sodio acuoso, el primer éster experimenta la siguiente reacción:



Se rompe el enlace acilo-oxígeno del éster; el enlace entre el oxígeno y el carbono estereogénico permanece intacto. Por tanto, el centro estereogénico se conserva en el butan-2-ol.

Para el segundo éster:



En este caso, el centro estereogénico permanece en el producto derivado del ácido, el 2-metilbutanoato de sodio. Ambas ecuaciones consumen un mol de hidróxido de sodio por mol de éster y están ajustadas en átomos y carga.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Solubilidad de dos sales de cobre(I) en una disolución tampón

Dos sales de cobre(I) de los ácidos orgánicos HA y HB, poco solubles en agua, forman una disolución saturada en una disolución tampón de pH dado.

Problemas:

5.1 ¿Cuál será la concentración de cationes Cu^+ en la disolución si los productos de solubilidad de las dos sales son $K_s(\text{CuA})$ y $K_s(\text{CuB})$ y las constantes de ionización de los ácidos son $K_a(\text{HA})$ y $K_a(\text{HB})$?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

• **5.1**

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

Aquí $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$ en la aproximación de disolución ideal, con las constantes de equilibrio expresadas en términos de concentraciones.

Solución

5.1

Sean $c = [\text{Cu}^+]$, la concentración del ion cobre(I) ($[\text{Cu}^+]$), y $h = [\text{H}^+]$, la concentración del ion hidrógeno, o protón ($[\text{H}^+]$).

No se especifican las estructuras de los ácidos orgánicos HA y HB, de los aniones de sus bases conjugadas A^- y B^- , ni de sus sales, por lo que no se les pueden asignar nombres ni SMILES unívocos.

Utilizamos el modelo de equilibrio previsto: la disolución está saturada con respecto a ambas sales, la disolución tampón fija el pH sin aportar ninguno de los dos residuos ácidos y el cobre permanece como Cu^+ libre.

Los equilibrios de disolución son



Por consiguiente,

$$K_s(\text{CuA}) = c[\text{A}^-], \quad K_s(\text{CuB}) = c[\text{B}^-],$$

y, por tanto,

$$[\text{A}^-] = \frac{K_s(\text{CuA})}{c}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_s(\text{CuB})}{c}.$$

Los equilibrios de disociación de los ácidos son



A partir de sus constantes se obtiene

$$[\text{HA}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}, \quad [\text{HB}] = \frac{h[\text{B}^-]}{K_a(\text{HB})}.$$

Cada mol disuelto de cualquiera de las dos sales aporta un mol de cobre y un mol del residuo ácido correspondiente. La protonación conserva la cantidad total de cada residuo. Así, el balance de materia es

$$c = [\text{A}^-] + [\text{HA}] + [\text{B}^-] + [\text{HB}].$$

Al sustituir las expresiones de equilibrio,

$$c = \frac{K_s(\text{CuA})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + \frac{K_s(\text{CuB})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right).$$

Al multiplicar por c y tomar la raíz cuadrada positiva, se obtiene

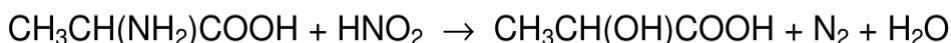
$$[\text{Cu}^+] = \left[K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right) \right]^{1/2}.$$

En términos de concentraciones, h/K_a es adimensional y cada K_s tiene unidades de $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$, lo que da la concentración requerida en mol L^{-1} . No se proporcionan valores numéricos.

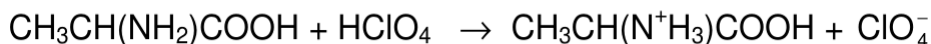
La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Determinación de glicina

Los aminoácidos pueden determinarse midiendo el volumen de nitrógeno liberado en su reacción con ácido nitroso (método de Van Slyke), por ejemplo:



Otro método consiste en la reacción de los aminoácidos con una disolución valorada de ácido perclórico, por ejemplo:



El exceso de ácido perclórico se determina a continuación mediante una valoración con una disolución valorada de acetato de sodio (realizada en una disolución no acuosa).

Se añadieron 50.0 cm³ de una disolución 0.100 normal de ácido perclórico a una muestra de glicina en ácido acético glacial. Tras la reacción, el exceso de ácido perclórico se determinó mediante una valoración con una disolución valorada 0.150 normal de acetato de sodio. El volumen consumido fue de 16.0 cm³.

Problema:

6.1 ¿Cuál sería el volumen de nitrógeno liberado a una presión de 102 658 Pa y una temperatura de 20 °C, suponiendo que se analizara la misma cantidad de muestra mediante el método de Van Slyke?

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 6.1** El volumen de nitrógeno, N₂, es 61.7 cm³ a la presión y la temperatura indicadas.

Solución

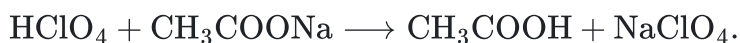
6.1

La glicina, NCC(=O)O, consume un mol de ácido perclórico por mol y forma el ion glicinio, [NH₃⁺]CC(=O)O:



Aquí, el ácido perclórico es OC1(=O)(=O)=O, y el ion perclorato es [O-]Cl(=O)(=O)=O.

El ácido perclórico restante reacciona con el acetato de sodio, CC(=O)[O-].[Na⁺], en una proporción molar 1:1:



Los productos son ácido acético, CC(=O)O, y perclorato de sodio, [Na⁺].[O-]Cl(=O)(=O)=O.

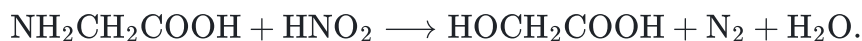
La normalidad expresa la concentración en equivalentes por litro. Por tanto, las cantidades de ácido añadido inicialmente y restante tras la reacción con la glicina son

$$\begin{aligned} q_{\text{added}} &= (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq}, \\ q_{\text{remaining}} &= (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq}. \end{aligned}$$

Como cada mol de glicina consume un equivalente,

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

En el método de Van Slyke, la glicina reacciona con ácido nitroso, ON=O, para formar ácido glicólico (ácido 2-hidroxiacético), OCC(=O)O, nitrógeno, N₂, y agua, O:



Así, un mol de glicina libera un mol de nitrógeno gaseoso; el segundo átomo de nitrógeno procede del ácido nitroso:

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

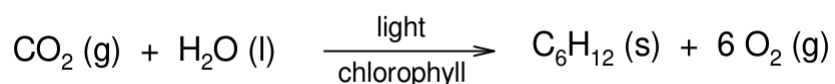
Tratando el nitrógeno como un gas ideal, con $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102\,658 \text{ Pa}} \\ &= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

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 7: Fotosíntesis invertida en una pila galvánica

La fotosíntesis puede resumirse mediante la ecuación global:



para la cual los valores de ΔH y ΔS a 25°C son los siguientes:

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{o}$$

$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ si los valores de ΔH y ΔS se refieren a un mol de avance de la reacción.

Imagine que se han diseñado electrodos que permitirían la reducción selectiva del oxígeno a agua y la oxidación de la glucosa a dióxido de carbono en una pila galvánica, es decir, un proceso inverso al de la reacción fotosintética.

Cuestiones:

7.1 ¿Cuál será la fuerza electromotriz de la pila en la que la energía luminosa se transformaría en energía eléctrica mediante la reacción fotosintética?

Nota: En el sobre encontrará la relación entre la fuerza electromotriz y la variación de entalpía libre de la reacción. (Atención: Si abre el sobre, perderá algunos puntos.)

7.2 Si quisiéramos cuantificar el símbolo «luz» en la ecuación de la fotosíntesis, nos preguntaríamos: ¿cuántos moles de fotones con una longitud de onda de, por ejemplo, 500 nm intervienen en la reacción anterior? Calcúlelo.

7.3 Calcule cuál sería la potencia eléctrica de una piscina cuadrada de 10 m de lado que contiene algas verdes capaces de realizar la reacción fotosintética si, con una iluminación media, cabe esperar una corriente de 1 mA por cada superficie de 1 cm^2 .

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 7.1:** $\boxed{E = 1.24 \text{ V}}$.

- **7.2:** Aproximadamente 12 mol de fotones por mol de glucosa. La estimación ideal basada en la energía libre es de 12.00 mol; una estimación basada únicamente en la entalpía da 11.77 mol.
- **7.3:** $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$, suponiendo que la pila suministra la tensión calculada a la intensidad de corriente indicada.

Solución

El texto identifica el producto como glucosa. Corrigiendo los errores aparentes del esquema impreso, la reacción fotosintética ajustada es



Por tanto, las magnitudes termodinámicas proporcionadas se refieren a la formación de un mol de glucosa.

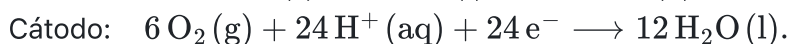
Las especies utilizadas a continuación son la glucosa, representada como D-glucosa de cadena abierta mediante $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})[\text{C}(\text{H})(\text{O})\text{CO}]]\text{CO}$; el dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; el agua O ; el dioxígeno $\text{O}=\text{O}$; y el ion hidrógeno (protón) $[\text{H}^+]$. El SMILES de la glucosa de cadena abierta especifica la estereoquímica de sus átomos de carbono, pero no describe su forma cíclica en estado sólido ni su estructura cristalina.

7.1 — Fuerza electromotriz

En la pila galvánica tiene lugar la reacción inversa:



Escritas en medio ácido para su ajuste, las reacciones de los electrodos son:



Por tanto, se transfieren $n = 24$ moles de electrones por mol de glucosa. De manera equivalente, los seis átomos de carbono aumentan su número de oxidación medio de 0 en la glucosa a +4 en el dióxido de carbono, liberando $6 \times 4 = 24$ electrones.

A $T = 298.15 \text{ K}$, la variación de energía de Gibbs de la fotosíntesis es

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T\Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Al invertir la reacción, cambia su signo:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

El trabajo eléctrico máximo proporciona la relación

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

Utilizando $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$,

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

Por tanto,

$$E = 1.24 \text{ V}.$$

7.2 — Cantidad de fotones

La energía de un fotón es

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda}.$$

Utilizando $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ y $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$,

$$\varepsilon_\gamma = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Con $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, un mol de estos fotones transporta

$$E_{\gamma, \text{m}} = N_A \varepsilon_\gamma = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Si la energía de los fotones se convierte idealmente en la energía libre química necesaria para la fotosíntesis, la cantidad necesaria para formar un mol de glucosa es

$$n_\gamma = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$n_\gamma \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{por mol de glucosa}.$$

Si, en cambio, la pregunta pretende una simple comparación con la entalpía de reacción, se obtiene

$$n_{\gamma, H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

que también se redondea a aproximadamente 12 mol. El cálculo basado en la energía libre incluye la contribución de la entropía pertinente para el trabajo eléctrico reversible. Estas estimaciones energéticas no determinan la cantidad de fotones que requiere realmente el proceso biológico.

7.3 — Potencia eléctrica de la piscina

La superficie iluminada es

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

Con la densidad de corriente especificada,

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2})(1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

Suponiendo una iluminación uniforme y despreciando las pérdidas de tensión,

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

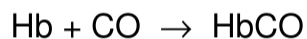
Así,

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 8: Monóxido de carbono y hemoglobina

Entre otros factores, el deterioro del medio ambiente se manifiesta también por la contaminación del aire con monóxido de carbono. Su principal fuente son los motores de combustión. La toxicidad del monóxido de carbono se debe a que forma con el pigmento sanguíneo, la hemoglobina (Hb), el compuesto carboxihemoglobina (HbCO):



El enlace químico en la carboxihemoglobina es unas 200 veces más fuerte que el de la oxihemoglobina (HbO_2), que se forma en condiciones normales. En consecuencia, la hemoglobina no puede participar en el transporte de oxígeno. La falta de oxígeno empieza a manifestarse a partir de 50 ppm de monóxido de carbono en el aire, es decir, un 10 % de carboxihemoglobina en la sangre.

El oxígeno del aire se disuelve en la sangre en los pulmones y, en condiciones normales, la respiración mantiene su concentración en $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. La concentración de hemoglobina en la sangre de los capilares pulmonares también es constante e igual a $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

Cuestiones:

8.1 Calcule la velocidad de formación de oxihemoglobina si la constante de velocidad es $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (a 37°C , la temperatura corporal normal).

8.2 En algunos casos (intoxicación por monóxido de carbono) es necesario aumentar la velocidad de formación de oxihemoglobina hasta $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

a) Calcule la concentración de oxígeno necesaria suponiendo que la concentración de hemoglobina en la sangre es constante.

b) Proponga una solución práctica suponiendo que la concentración de oxígeno en la sangre es proporcional a la presión del oxígeno que entra en los pulmones.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **8.1:** $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **8.2(a):** $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **8.2(b):** Aumentar la **presión parcial** del oxígeno inhalado hasta aproximadamente 4.1 veces su valor normal, utilizando un gas enriquecido con oxígeno o una cámara hiperbárica. Si la composición del aire no cambia, la presión total absoluta necesaria es 4.1 veces la normal.

Solución

Las moléculas pequeñas implicadas son el oxígeno (dioxígeno), O_2 , SMILES $O=O$, y el monóxido de carbono, CO , SMILES $[C-]\#[O+]$. La hemoglobina (Hb), la oxihemoglobina (HbO_2) y la carboxihemoglobina ($HbCO$) se representan mediante la notación simplificada de unión a proteínas empleada en el problema. No se especifican sus estructuras moleculares completas, por lo que no se pueden proporcionar SMILES completos e inequívocos para estas especies proteicas.

8.1

En el modelo simplificado utilizado en el problema, el oxígeno se une a la hemoglobina:



La velocidad de formación bimolecular es

$$v = k[Hb][O_2].$$

Sustituyendo los valores dados,

$$\begin{aligned} v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\ &= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Por tanto,

$$v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

8.2(a)

A la misma temperatura, k no cambia. Manteniendo constante la concentración de hemoglobina y despejando en la ley de velocidad, se obtiene

$$[O_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[Hb]}.$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\ &= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Así pues,

$$[O_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

8.2(b)

De acuerdo con la proporcionalidad estipulada entre la concentración de oxígeno disuelto y la presión parcial del oxígeno inhalado,

$$\frac{p_{O_2, \text{required}}}{p_{O_2, \text{normal}}} = \frac{[O_2]_{\text{required}}}{[O_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

Por tanto,

$$p_{O_2, \text{required}} \approx 4.1 p_{O_2, \text{normal}}.$$

Una solución práctica consiste en administrar un gas inhalado enriquecido con oxígeno, aumentando su presión parcial de oxígeno. Como alternativa, una cámara hiperbárica permite aumentar la presión del aire inhalado. Puesto que

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

donde x_{O_2} es la fracción molar de oxígeno y P es la presión total absoluta, utilizar aire de composición inalterada requiere $P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}$.

La solución se comprobó con la solución oficial.