

IChO 1978

Problemas teóricos y soluciones · Toruń, Polonia · 5 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1978/

Problema 1: Análisis de una mena de cromo

a) Una mena de cromo que no contiene agua está constituida por: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$, MgCO_3 y CaSiO_3 .

b) Mediante análisis se determinó que la mena contiene un 45.6 % de Cr_2O_3 , un 7.98 % de Fe_2O_3 y un 16.12 % de MgO .

c) Al tratar la mena con ácido clorhídrico concentrado, los compuestos de cromo presentes en ella no reaccionaron con el ácido.

d) Una vez terminada la reacción, se lavó cuidadosamente la mena con agua (hasta que la prueba de Cl^- dio resultado negativo) y se secó el residuo sólido hasta masa constante.

Cuestiones:

1.1 Escriba las ecuaciones estequiométricas e iónicas de las reacciones que tienen lugar al tratar la mena con ácido clorhídrico según lo indicado en c).

1.2 Calcule:

- el contenido de los compuestos (en % en masa) presentes en la mena,
- las cantidades de sustancia de los compuestos presentes en la mena.

1.3 Calcule el contenido de Cr_2O_3 (en % en masa) en el residuo seco obtenido según d).

1.4 Se llenó un tubo de vidrio con una cantidad suficiente de CaO granulado; la masa total del tubo lleno era de 412.02 g. El gas formado en la reacción indicada en c) se secó y después se hizo pasar por el tubo de vidrio. Calcule la masa del tubo de vidrio con su contenido una vez terminada la reacción.

Masas atómicas relativas:

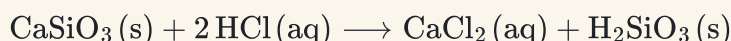
$$A_r(\text{Cr}) = 52.01; \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85; \quad A_r(\text{Mg}) = 24.32; \quad A_r(\text{Ca}) = 40.08;$$

$$A_r(\text{Si}) = 28.09; \quad A_r(\text{C}) = 12.01; \quad A_r(\text{O}) = 16.00.$$

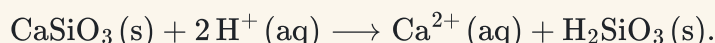
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1 Las ecuaciones moleculares son



y las ecuaciones iónicas netas son



Aquí, H_2SiO_3 representa convencionalmente la sílice hidratada precipitada. Ambos cromitos permanecen inalterados.

- 1.2 Tomando como **base 100 g de mena**:

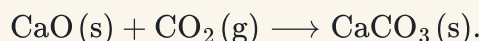
Compuesto	Porcentaje en masa	Cantidad de sustancia por 100 g de mena
Cromito de hierro(II), $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$	22.4%	0.0999 mol
Cromito de magnesio, $\text{Mg}(\text{CrO}_2)_2$	38.5%	0.200 mol
Carbonato de magnesio, MgCO_3	16.8%	0.200 mol
Silicato de calcio, CaSiO_3	22.3%	0.192 mol

Para una muestra de mena de masa m , multiplique estas cantidades por $m/(100 \text{ g})$.

- 1.3 Suponiendo que la sílice hidratada se seca hasta convertirse en dióxido de silicio anhidro, SiO_2 ,

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 63.0\%.$$

- 1.4 El óxido de calcio absorbe el dióxido de carbono:



Para una muestra de mena de masa m ,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + 0.08792 m.$$

Si $m = 100 \text{ g}$, la masa final es 420.81 g. El enunciado proporcionado no especifica la masa de mena, por lo que no es posible dar una respuesta numérica incondicional.

Solución

1.1 — Reacciones con ácido clorhídrico

Los dos cromitos no reaccionan, tal como se indica explícitamente en el enunciado.

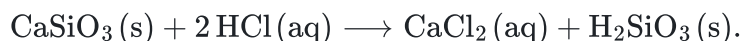
El carbonato de magnesio reacciona con el ácido porque la protonación del carbonato produce dióxido de carbono y agua. El cloruro de magnesio permanece en disolución:



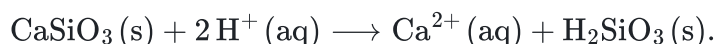
Al eliminar los iones cloruro espectadores se obtiene



El silicato de calcio reacciona con el ácido para dar cloruro de calcio soluble y sílice hidratada insoluble, que se representa convencionalmente como ácido metasilícico:



Su ecuación iónica neta es



Las especies moleculares e iónicas utilizadas aquí tienen los siguientes nombres y SMILES:

Especie	Nombre	SMILES
HCl	Cloruro de hidrógeno; su disolución acuosa es el ácido clorhídrico	Cl
H ⁺	Ion hidrógeno	[H+]
Cl ⁻	Ion cloruro	[Cl-]
Mg ²⁺	Ion magnesio(II)	[Mg+2]
Ca ²⁺	Ion calcio(II)	[Ca+2]
CO ₃ ²⁻	Ion carbonato, presente en las sales de carbonato	[O-]C(=O)[O-]
CO ₂	Dióxido de carbono	O=C=O
H ₂ O	Agua	O

El **ácido metasilícico** monomérico formal, H₂SiO₃, puede representarse mediante O[Si](=O)O. El precipitado real es una red de sílice hidratada; este SMILES molecular no describe su estructura polimérica. Del mismo modo, las sales cristalinas, los cromitos y los óxidos sólidos son sólidos de estructura extendida cuyas estructuras cristalinas no pueden especificarse mediante un único SMILES molecular. Los SMILES iónicos tampoco muestran la hidratación en medio acuoso.

1.2 — Composición y cantidades de sustancia

Tomemos **100 g de mena** como base de cálculo. Esta normalización es conveniente, ya que no se proporciona ninguna masa real de muestra.

Los porcentajes de óxidos indicados son **equivalentes analíticos**, no compuestos adicionales presentes en la mena. Por tanto, el análisis corresponde a:

$$m(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 45.6 \text{ g}, \quad m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 7.98 \text{ g}, \quad m(\text{MgO}) = 16.12 \text{ g}.$$

Utilicemos las fórmulas más breves FeCr₂O₄ y MgCr₂O₄ para los dos cromitos. Sean *x* e *y* sus cantidades de sustancia, y sean *z* y *t* las cantidades de sustancia de carbonato de magnesio y silicato de calcio, respectivamente.

Las masas molares necesarias, calculadas a partir de las masas atómicas proporcionadas, son:

Compuesto	Masa molar / g mol ⁻¹
Cr ₂ O ₃	152.02
Fe ₂ O ₃	159.70
MgO	40.32
FeCr ₂ O ₄	223.87
MgCr ₂ O ₄	192.34
MgCO ₃	84.33
CaSiO ₃	116.17

Todo el hierro se encuentra en el cromito de hierro(II). Un mol de óxido de hierro(III) equivalente representa dos moles de hierro, de modo que

$$x = 2 \frac{7.98 \text{ g}}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0999374 \text{ mol.}$$

Cada mol de cualquiera de los dos cromitos contiene dos átomos de cromo y, por tanto, corresponde a un mol de óxido de cromo(III) equivalente:

$$x + y = \frac{45.6 \text{ g}}{152.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.2999605 \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$y = 0.2999605 - 0.0999374 = 0.2000231 \text{ mol.}$$

El magnesio se encuentra en el cromito de magnesio y en el carbonato de magnesio. Cada uno contiene un átomo de magnesio por unidad fórmula, lo que da

$$y + z = \frac{16.12 \text{ g}}{40.32 \text{ g mol}^{-1}} = 0.3998016 \text{ mol,}$$

y, por consiguiente,

$$z = 0.3998016 - 0.2000231 = 0.1997784 \text{ mol.}$$

Conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo, las masas son

$$\begin{aligned} m(\text{FeCr}_2\text{O}_4) &= (0.0999374)(223.87) \text{ g} = 22.37298 \text{ g,} \\ m(\text{MgCr}_2\text{O}_4) &= (0.2000231)(192.34) \text{ g} = 38.47245 \text{ g,} \\ m(\text{MgCO}_3) &= (0.1997784)(84.33) \text{ g} = 16.84732 \text{ g.} \end{aligned}$$

Puesto que estos compuestos y el silicato de calcio son los únicos constituyentes,

$$m(\text{CaSiO}_3) = 100 - 22.37298 - 38.47245 - 16.84732 = 22.30725 \text{ g,}$$

de modo que

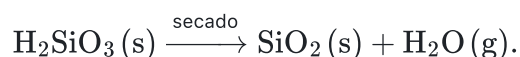
$$t = \frac{22.30725 \text{ g}}{116.17 \text{ g mol}^{-1}} = 0.1920225 \text{ mol.}$$

Sobre la base de 100 g, los valores numéricos de las masas en gramos coinciden con los porcentajes en masa. Al redondear se obtienen los resultados indicados en **Respuestas**.

1.3 — Contenido de cromo del residuo seco

El lavado elimina el cloruro de magnesio disuelto, el cloruro de calcio y el exceso de ácido clorhídrico. El residuo contiene los dos cromitos inalterados y el precipitado de sílice.

Adoptando la suposición convencional de que el secado deshidrata la sílice,



Por tanto, cada mol de silicato de calcio deja un mol de dióxido de silicio. Su masa molar es

$$M(\text{SiO}_2) = 28.09 + 2(16.00) = 60.09 \text{ g mol}^{-1},$$

y su masa es

$$m(\text{SiO}_2) = (0.1920225 \text{ mol})(60.09 \text{ g mol}^{-1}) = 11.53863 \text{ g.}$$

Así,

$$m_{\text{residue}} = 22.37298 + 38.47245 + 11.53863 = 72.38406 \text{ g.}$$

Todo el cromo permanece en el residuo, por lo que su equivalente en óxido de cromo(III) sigue siendo de 45.6 g:

$$w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{45.6}{72.38406} \times 100\% = 62.9973\% \approx \boxed{63.0\%}.$$

Este porcentaje expresa el contenido de cromo **como equivalente de óxido**; no implica que se haya producido óxido de cromo(III) libre.

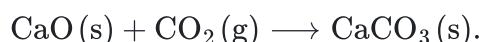
1.4 — Masa final del tubo de absorción

El gas desprendido es dióxido de carbono, producido únicamente por el carbonato de magnesio:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{MgCO}_3) = 0.1997784 \text{ mol}$$

por cada 100 g de mena.

El gas se seca y después es absorbido por el óxido de calcio para formar carbonato de calcio:



Como hay suficiente óxido de calcio, la masa del tubo aumenta en toda la masa del dióxido de carbono. Utilizando

$$M(\text{CO}_2) = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1},$$

el aumento por cada 100 g de mena es

$$\Delta m = (0.1997784 \text{ mol})(44.01 \text{ g mol}^{-1}) = 8.79225 \text{ g}.$$

En consecuencia, para una masa real de mena m ,

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 \text{ g} + (8.79225 \text{ g}) \frac{m}{100 \text{ g}}.$$

Para una **muestra de 100 g**, esto se convierte en

$$m_{\text{tube,final}} = 412.02 + 8.79225 \approx \boxed{420.81 \text{ g}}.$$

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: Dureza del agua causada por Fe^{2+} y Ca^{2+}

Una muestra de agua objeto de estudio tenía 10° de dureza temporal y 10° de dureza permanente. La dureza del agua se debía únicamente a los cationes Fe^{2+} y Ca^{2+} .

Se disponía de un volumen de 10.00 dm^3 de agua. De este volumen se tomaron 100.00 cm^3 para el procedimiento posterior. El agua se oxidó con una disolución de H_2O_2 y, a continuación, se realizó una precipitación con una disolución acuosa de amoníaco. Se secó el precipitado pardo y, tras un calentamiento adecuado, se obtuvieron 0.01432 g de un producto anhidro.

Cuestiones:

2.1 Calcule la relación molar de $\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+}$ en el agua objeto de estudio.

2.2 En otro experimento, se utilizaron de nuevo 10.00 dm^3 de agua. Primero se eliminó la dureza temporal causada por los cationes Ca^{2+} y se eliminó la dureza permanente causada por los cationes Fe^{2+} mediante la adición de Na_3PO_4 . Calcule la masa del precipitado (en su forma anhidra) suponiendo que solo la mitad de los cationes Fe^{2+} se oxidó a Fe^{3+} en los 10.00 dm^3 de agua analizada. El cálculo debe realizarse con una precisión de una centésima. Expresé la relación molar mediante números enteros.

1° de dureza = 10 mg de CaO en 1 dm^3 de agua.

Masas atómicas relativas:

$$\begin{array}{lll} A_r(\text{Ca}) = 40.08; & A_r(\text{Fe}) = 55.85; & A_r(\text{C}) = 12.01; \\ A_r(\text{H}) = 1.01; & A_r(\text{P}) = 31.00; & A_r(\text{O}) = 16.00. \end{array}$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** La relación molar entre números enteros que se pretende obtener es aproximadamente

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

Los datos numéricos impresos dan 1.01150 : 1.

- **2.2:** Los precipitados anhidros de ambas etapas de eliminación tienen una masa conjunta de

$$\boxed{4.20 \text{ g}}.$$

El precipitado de fosfatos de hierro por sí solo tiene una masa de $\boxed{2.42 \text{ g}}$. Estos resultados mantienen el contenido de hierro medido y la dureza total.

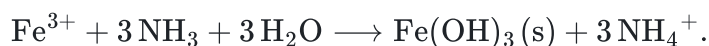
Solución

2.1 — Determinación de la relación entre hierro y calcio

El peróxido de hidrógeno oxida el hierro(II) a hierro(III). La ecuación de oxidación ajustada, escrita en medio ácido, es



A continuación, el amoníaco acuoso precipita hidróxido de hierro(III) hidratado de color pardo, representado convencionalmente como $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



En el procedimiento gravimétrico previsto, el calcio permanece en disolución. El calentamiento del precipitado de hierro elimina el agua y produce óxido de hierro(III) anhidro:



Por tanto, el producto pesado es Fe_2O_3 , cuya masa molar es

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2(55.85) + 3(16.00) = 159.70 \text{ g mol}^{-1}.$$

La cantidad de hierro presente originalmente en la alícuota de 100.00 cm^3 es, por tanto,

$$n_{\text{Fe}} = 2n(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{2(0.01432 \text{ g})}{159.70 \text{ g mol}^{-1}} = 1.7933626 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

La dureza total es

$$10^\circ + 10^\circ = 20^\circ,$$

equivalente a 200 mg de CaO por decímetro cúbico. Por consiguiente, la alícuota contiene

$$m_{\text{CaO, equiv}} = (0.200 \text{ g dm}^{-3})(0.10000 \text{ dm}^3) = 0.02000 \text{ g}.$$

Ambos cationes responsables de la dureza son divalentes, por lo que un mol de cualquiera de ellos contribuye a la dureza en la misma medida que un mol de CaO . Puesto que

$$M(\text{CaO}) = 40.08 + 16.00 = 56.08 \text{ g mol}^{-1},$$

obtenemos

$$n_{\text{Fe}} + n_{\text{Ca}} = \frac{0.02000}{56.08} = 3.5663338 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Por tanto,

$$n_{\text{Ca}} = (3.5663338 - 1.7933626) \times 10^{-4} = 1.7729713 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

y

$$\frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Ca}}} = \frac{1.7933626}{1.7729713} = 1.01150.$$

La relación sencilla entre números enteros que se pretende obtener es, por tanto, aproximadamente

$$\boxed{\text{Fe}^{2+} : \text{Ca}^{2+} = 1 : 1}.$$

A continuación se utilizan las cantidades sin redondear, en lugar de imponer una relación exacta de 1 : 1.

2.2 — Masa de los precipitados anhidros

El volumen de este experimento es 100 veces el volumen de la alícuota. Por tanto,

$$n_{\text{Fe, total}} = 0.017933626 \text{ mol,} \quad n_{\text{Ca}} = 0.017729713 \text{ mol.}$$

La dureza temporal debida al calcio se elimina mediante calentamiento, que precipita carbonato de calcio:



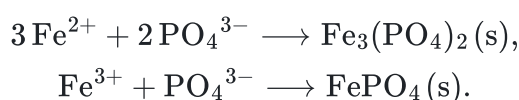
Su masa molar y la masa precipitada son

$$\begin{aligned} M(\text{CaCO}_3) &= 40.08 + 12.01 + 3(16.00) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}, \\ m(\text{CaCO}_3) &= (0.017729713)(100.09) = 1.774567 \text{ g.} \end{aligned}$$

La mitad del hierro permanece como hierro(II) y la otra mitad se oxida a hierro(III):

$$n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Fe}^{3+}) = \frac{0.017933626}{2} = 0.008966813 \text{ mol.}$$

La adición de fosfato trisódico aporta iones fosfato. Las dos reacciones de precipitación son



Los productos son fosfato de hierro(II) y fosfato de hierro(III), respectivamente. Sus cantidades son

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) &= \frac{0.008966813}{3} = 0.002988938 \text{ mol,} \\ n(\text{FePO}_4) &= 0.008966813 \text{ mol.} \end{aligned}$$

Utilizando las masas molares correspondientes a las fórmulas anhidras,

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) &= 3(55.85) + 2[31.00 + 4(16.00)] = 357.55 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{FePO}_4) &= 55.85 + 31.00 + 4(16.00) = 150.85 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Así,

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2) &= (0.002988938)(357.55) = 1.068695 \text{ g,} \\ m(\text{FePO}_4) &= (0.008966813)(150.85) = 1.352644 \text{ g.} \end{aligned}$$

Por tanto, el precipitado de fosfatos por sí solo tiene una masa de

$$\boxed{m_{\text{phosphates}} = 1.068695 + 1.352644 = 2.421338 \text{ g} \approx 2.42 \text{ g}.$$

Al incluir el carbonato de calcio precipitado durante la primera etapa, se obtiene

$$m_{\text{all precipitates}} = 1.774567 + 2.421338 = 4.195905 \text{ g} \approx 4.20 \text{ g}.$$

Nombres y SMILES de las especies químicas utilizadas

Para los sólidos iónicos, los SMILES con componentes desconectados que se muestran a continuación representan unidades fórmula formales. No describen la red cristalina, la hidratación ni la geometría de coordinación del metal; el hidróxido de hierro(III) hidratado no es una especie molecular discreta.

Especie y nombre	SMILES
Fe^{2+} , ion hierro(II)	[Fe+2]
Fe^{3+} , ion hierro(III)	[Fe+3]
Ca^{2+} , ion calcio	[Ca+2]
H^+ , ion hidrógeno	[H+]
H_2O_2 , peróxido de hidrógeno	OO
H_2O , agua	O
NH_3 , amoníaco	N
NH_4^+ , ion amonio	[NH4+]
$\text{Fe}(\text{OH})_3$, hidróxido de hierro(III)	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
Fe_2O_3 , óxido de hierro(III)	[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2]
CaO , óxido de calcio	[Ca+2].[O-2]
HCO_3^- , ion hidrogenocarbonato	OC(=O)[O-]
CO_2 , dióxido de carbono	O=C=O
CaCO_3 , carbonato de calcio	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Na_3PO_4 , fosfato trisódico	[Na+].[Na+].[Na+].[O-]P(=O)([O-])[O-]
PO_4^{3-} , ion fosfato	[O-]P(=O)([O-])[O-]
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, fosfato de hierro(II)	[Fe+2].[Fe+2].[Fe+2].[O-]P(=O)([O-])[O-].[O-]P(=O)([O-])[O-]
FePO_4 , fosfato de hierro(III)	[Fe+3].[O-]P(=O)([O-])[O-]

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Cromado

El cromado se realiza habitualmente mediante electrólisis en una disolución de ácido crómico. Los objetos que se recubren de cromo constituyen el cátodo. El ánodo es una aleación inerte en las condiciones dadas, es decir, no reacciona ni química ni electroquímicamente.

Se llenó una celda electrolítica con 100.0 dm^3 de una disolución acuosa que contenía 0.230 kg de anhídrido crómico en 1 dm^3 de disolución.

Durante la electrólisis, una corriente de 1500 A atravesó el electrolito durante 10.0 horas . Tras la electrólisis, el aumento de masa del cátodo fue de 0.679 kg .

La relación entre los volúmenes de gas es

$$\frac{V_C}{V_A} = 1.603$$

donde V_C es el volumen de los gases desprendidos en el cátodo, mientras que V_A es el volumen de los gases desprendidos en el ánodo. Ambos volúmenes se midieron en las mismas condiciones.

Cuestiones

3.1 ¿Qué fracción de la carga total (en %) se utilizó para depositar 0.679 kg de cromo?

3.2 Calcule:

- la relación entre los volúmenes de ambos gases (en condiciones normales de temperatura y presión, STP) que se desprenden como subproductos en el cátodo y en el ánodo,
- el rendimiento de corriente de las reacciones correspondientes que tienen lugar por separado en el cátodo y en el ánodo cuando se desprenden los gases.

Si encuentra alguna discrepancia entre los datos calculados y los proporcionados en el enunciado, intente explicar qué proceso podría tener lugar en la celda electrolítica que no se haya considerado hasta ahora.

Escriba la ecuación global correspondiente a las reacciones en los electrodos y corrija sus cálculos anteriores si es posible.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 3.1:** La fracción de carga utilizada para depositar cromo es 14.0%.
- 3.2(a):** Los gases son hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Si se consideran únicamente la deposición de cromo y el desprendimiento de gases, se predice $V_C/V_A = 1.720$. Al incluir el ciclo cerrado de cromo(VI)/cromo(III), se obtiene la relación medida de 1.603, con los siguientes volúmenes corregidos en condiciones STP:

$$V_C = 3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3, \quad V_A = 2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3.$$

- 3.2(b):** Los rendimientos de corriente iniciales para los gases son 86.0% para el hidrógeno y 100% para el oxígeno. Los rendimientos corregidos son

$$\eta_{H_2} = 56.5\%, \quad \eta_{O_2} = 70.5\%.$$

La reducción de cromo(VI) a cromo(III) y su oxidación inversa consumen el 29.5% de la carga en cada electrodo respectivo.

Solución

Utilizamos

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Cr}) = 52.00 \text{ g mol}^{-1},$$

y el volumen molar del gas ideal $V_m = 22.414 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ en condiciones STP, que aquí se toman como 273.15 K y 1 atm.

Las especies químicas utilizadas a continuación son:

Especie	Nombre	SMILES
CrO_3	Óxido de cromo(VI), anhídrido crómico	<chem>O=[Cr](=O)=O</chem>

Especie	Nombre	SMILES
H_2CrO_4	Ácido crómico	$\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})(\text{O})\text{O}$
Cr^{3+}	Ion cromo(III)	$[\text{Cr}+3]$
H^+	Ion hidrógeno, protón	$[\text{H}+]$
H_2O	Agua	O
H_2	Hidrógeno	$[\text{H}][\text{H}]$
O_2	Oxígeno	$\text{O}=\text{O}$
Cr	Cromo	$[\text{Cr}]$

Los SMILES de los iones omiten la hidratación, y $[\text{Cr}]$ representa un átomo en lugar de una red metálica. El SMILES del óxido es una representación molecular formal; $\text{O}=\text{O}$ no especifica el estado fundamental triplete del oxígeno. El cromo(VI) disuelto se representa formalmente como H_2CrO_4 en los balances siguientes.

3.1 — Carga utilizada para la deposición de cromo

El cromo se encuentra inicialmente en el estado de oxidación +6, por lo que su reducción neta al metal requiere seis electrones por átomo de cromo:



La carga total que ha circulado es

$$Q = It = (1500 \text{ A})(10.0 \times 3600 \text{ s}) = 5.40 \times 10^7 \text{ C}.$$

La cantidad de cromo depositado es

$$n_{\text{Cr}} = \frac{679 \text{ g}}{52.00 \text{ g mol}^{-1}} = 13.0577 \text{ mol}.$$

Por consiguiente,

$$Q_{\text{Cr}} = 6Fn_{\text{Cr}} = 7.559 \times 10^6 \text{ C},$$

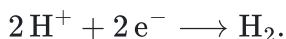
y

$$\eta_{\text{Cr}} = \frac{Q_{\text{Cr}}}{Q} \times 100\% = 14.0\%.$$

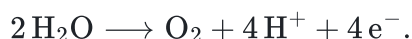
Esta es la carga necesaria para la reducción global de cromo(VI) a cromo metálico, independientemente de las etapas intermedias de reducción.

3.2(a) — Cálculo inicial de la relación entre los volúmenes de gas

En el electrolito ácido, se desprende hidrógeno en el cátodo:



En el ánodo inerte, el agua puede oxidarse a oxígeno:



Supongamos inicialmente que estas reacciones de producción de gases y la deposición de cromo son las únicas reacciones en los electrodos. Entonces

$$n_{\text{H}_2}^{(0)} = \frac{Q - Q_{\text{Cr}}}{2F} = 240.66 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2}^{(0)} = \frac{Q}{4F} = 139.92 \text{ mol}.$$

A la misma temperatura y presión, los volúmenes de los gases son proporcionales a sus cantidades de sustancia. Por tanto,

$$\begin{aligned}\left(\frac{V_C}{V_A}\right)_0 &= \frac{(Q - Q_{Cr})/(2F)}{Q/(4F)} \\ &= 2 \left(1 - \frac{Q_{Cr}}{Q}\right) \\ &= \boxed{1.720}.\end{aligned}$$

Los volúmenes iniciales correspondientes en condiciones STP serían aproximadamente $5.39 \times 10^3 \text{ dm}^3$ de hidrógeno y $3.14 \times 10^3 \text{ dm}^3$ de oxígeno. Su relación difiere del valor medido de 1.603.

3.2(b) — Rendimientos de corriente iniciales

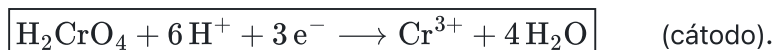
Bajo las mismas hipótesis iniciales,

$$\begin{aligned}\eta_{H_2}^{(0)} &= \frac{Q - Q_{Cr}}{Q} \times 100\% = \boxed{86.0\%}, \\ \eta_{O_2}^{(0)} &= \frac{Q}{Q} \times 100\% = \boxed{100\%}.\end{aligned}$$

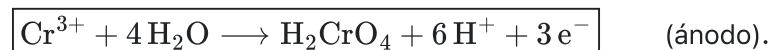
La discrepancia muestra que este modelo de reacciones es incompleto.

3.2 — Reacciones adicionales en los electrodos y cálculo corregido

El cromo(VI) también puede reducirse a cromo(III) disuelto, sin depositar metal ni desprender gas:



El cromo(III) puede entonces volver a oxidarse en el ánodo:



Un ánodo inerte puede permitir esta oxidación de una especie disuelta sin experimentar él mismo ningún cambio químico.

En un **ciclo redox cerrado**, sin acumulación neta de cromo(III), cantidades iguales de cromo experimentan estas reacciones opuestas de tres electrones. Por tanto, se asigna la misma carga Q_s al ciclo en cada electrodo.

Definimos las fracciones de carga

$$d = \frac{Q_{Cr}}{Q} = 0.139986, \quad s = \frac{Q_s}{Q}.$$

Los balances de carga de cada electrodo por separado dan

$$\eta_{H_2} = 1 - d - s, \quad \eta_{O_2} = 1 - s,$$

donde los rendimientos se expresan aquí como fracciones en lugar de porcentajes. Puesto que el hidrógeno requiere dos electrones por molécula y el desprendimiento de oxígeno aporta cuatro,

$$1.603 = \frac{V_C}{V_A} = 2 \frac{1 - d - s}{1 - s}.$$

Reordenando,

$$(2 - 1.603)(1 - s) = 2d,$$

de modo que

$$1 - s = \frac{2(0.139986)}{0.397} = 0.705218, \quad s = 0.294782.$$

Por tanto,

$$\eta_{\text{O}_2} = 70.5\%,$$

$$\eta_{\text{H}_2} = (1 - 0.139986 - 0.294782) \times 100\% = 56.5\%.$$

La distribución completa de la carga es:

Electrodo	Proceso neto	Porcentaje de carga
Cátodo	De cromo(VI) a cromo depositado	14.0%
Cátodo	De cromo(VI) a cromo(III) en el ciclo	29.5%
Cátodo	Desprendimiento de hidrógeno	56.5%
Ánodo	De cromo(III) a cromo(VI) en el ciclo	29.5%
Ánodo	Desprendimiento de oxígeno	70.5%

Los porcentajes de cada electrodo suman 100%.

Las cantidades de gas corregidas son

$$n_{\text{H}_2} = \frac{\eta_{\text{H}_2} Q}{2F} = 158.172 \text{ mol},$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{\eta_{\text{O}_2} Q}{4F} = 98.6727 \text{ mol}.$$

Utilizando valores sin redondear,

$$V_{\text{C}} = n_{\text{H}_2} V_m = 3545.28 \text{ dm}^3 \approx 3.55 \times 10^3 \text{ dm}^3,$$

$$V_{\text{A}} = n_{\text{O}_2} V_m = 2211.65 \text{ dm}^3 \approx 2.21 \times 10^3 \text{ dm}^3,$$

y

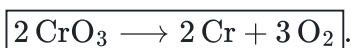
$$\frac{V_{\text{C}}}{V_{\text{A}}} = 1.603.$$

Balance global de las reacciones

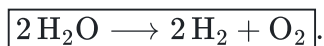
Las dos semirreacciones del ciclo redox se cancelan al sumarlas. La deposición de cromo acoplada al desprendimiento de oxígeno da



o, expresada utilizando el anhídrido original del ácido,



La electrólisis neta del agua que acompaña al proceso es



Así, una comprobación estequiométrica independiente útil es

$$n_{\text{O}_2} = \frac{3}{2} n_{\text{Cr}} + \frac{1}{2} n_{\text{H}_2},$$

que las cantidades corregidas satisfacen.

El baño contiene inicialmente 23.0 kg de CrO_3 . La deposición consume únicamente

$$(13.0577 \text{ mol})(100.00 \text{ g mol}^{-1}) = 1.31 \text{ kg}$$

en términos netos; el ciclo cerrado de cromo(VI)/cromo(III) no ocasiona ningún consumo neto adicional.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Descomposición térmica del etano en un recipiente cerrado

Un recipiente de un volumen de 5.0 dm^3 se llenó con etano a una temperatura de 300 K y a presión normal, y se cerró herméticamente. A continuación, se calentó el recipiente con el gas y se midió la presión en su interior a distintas temperaturas. Se obtuvieron los siguientes datos:

$T \text{ (K)}$	Presión p , medida (kPa)	Presión p' , calculada (kPa)
300	101.25	
500	169.20	
800	276.11	
1000	500.48	

Cuestiones:

4.1 Calcule la presión p' del etano en el recipiente según la ecuación de los gases ideales y complete la columna vacía de la tabla anterior con los valores obtenidos.

$$(R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4.2 Explique las diferencias entre el valor teórico p' y los valores (p) obtenidos mediante las mediciones.

4.3 Escriba la ecuación química de la reacción que probablemente tiene lugar en el recipiente a temperaturas más altas.

4.4 Calcule el valor del grado de conversión α del etano y el de la constante de equilibrio K_p de la reacción que tiene lugar a las temperaturas de 800 y 1000 K.

4.5 Según la ecuación de van't Hoff, el cociente entre las constantes de equilibrio K_p a dos temperaturas diferentes es igual a:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$
$$(\ln = 2.303 \log)$$

Calcule el valor medio $\overline{\Delta H}$ del calor de reacción en el intervalo de temperaturas de 800 – 1000 K.

4.6 ¿Qué influencia tendrá un aumento de la temperatura y de la presión sobre el grado de conversión del etano?

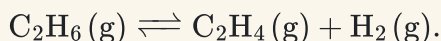
4.7 Calcule el error relativo del cálculo.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 4.1** A 300, 500, 800 y 1000 K, respectivamente: $p' = 101.25, 168.75, 270.00, 337.50 \text{ kPa}$.
- 4.2** La descomposición térmica aumenta la cantidad de gas, elevando la presión por encima de la predicción para el etano sin transformar.

- **4.3** El etano CC experimenta una deshidrogenación para dar eteno C=C e hidrógeno [H][H]:



- **4.4** A 800 K: $\alpha = 0.0226 = 2.26\%$, $K_p = 0.141 \text{ kPa}$. A 1000 K: $\alpha = 0.483 = 48.3\%$, $K_p = 152 \text{ kPa}$. Estos valores de K_p utilizan la convención del cociente de presiones; los valores adimensionales para $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ son 1.41×10^{-3} y 1.52 .
- **4.5** $\boxed{\Delta H = +232 \text{ kJ mol}^{-1}}$, por mol de etano convertido.
- **4.6** El aumento de la temperatura aumenta la conversión; el aumento de la presión mediante compresión isotérmica disminuye la conversión.
- **4.7** Interpretando «error relativo» como $|p' - p|/p$, los valores a 300, 500, 800 y 1000 K son 0, 0.266%, 2.21%, 32.6%, respectivamente. El error solicitado no se especifica de otro modo.

Solución

4.1

Sea n_0 la cantidad inicial de etano. Para el cálculo de referencia, su cantidad y el volumen del recipiente permanecen constantes:

$$p_0 V = n_0 R T_0, \quad p' V = n_0 R T.$$

Al dividir se eliminan tanto n_0 como V :

$$p' = p_0 \frac{T}{T_0} = (101.25 \text{ kPa}) \frac{T}{300 \text{ K}}.$$

Por tanto, la tabla completa es:

$T \text{ (K)}$	$p \text{ medida (kPa)}$	$p' \text{ calculada (kPa)}$
300	101.25	101.25
500	169.20	168.75
800	276.11	270.00
1000	500.48	337.50

4.2

El cálculo anterior supone que el calentamiento deja inalterada la composición química. Una reacción que produce más moléculas gaseosas aumenta la cantidad total de gas y, por tanto, su presión a una temperatura y un volumen dados:

$$p = \frac{n_{\text{total}} R T}{V}.$$

Los excesos de presión son

$$p - p' = 0, 0.45, 6.11, 162.98 \text{ kPa}$$

a las cuatro temperaturas sucesivas. El aumento considerable a alta temperatura es compatible con la descomposición térmica del etano.

La pequeña discrepancia a 500 K también podría incluir contribuciones de la falta de idealidad del gas o del error experimental. Los datos proporcionados no permiten separar estas contribuciones. Para los cálculos de equilibrio solicitados, suponemos un comportamiento de gas ideal y atribuimos el exceso de presión a alta temperatura a la reacción que se indica a continuación.

4.3

Una reacción probable es la deshidrogenación: el etano, C_2H_6 , pierde hidrógeno, $[\text{H}][\text{H}]$, para formar el alqueno correspondiente, el eteno, $\text{C}=\text{C}$:



La ecuación conserva tanto el carbono como el hidrógeno. Cada mol de etano convertido produce dos moles de productos gaseosos, lo que da lugar a un aumento neto de un mol de gas. Esto explica el aumento de presión observado.

4.4

Definimos el grado de conversión mediante

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de etano convertido}}{n_0}.$$

Partiendo de etano puro, las cantidades son:

Estado	C_2H_6	C_2H_4	H_2
Inicialmente	n_0	0	0
En el equilibrio	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0\alpha$	$n_0\alpha$

Así,

$$n_{\text{total}} = n_0(1 + \alpha), \quad p = p'(1 + \alpha),$$

y

$$\alpha = \frac{p - p'}{p'}.$$

A 800 K,

$$\alpha_{800} = \frac{276.11 - 270.00}{270.00} = 0.0226296 \approx \boxed{2.26\%}.$$

A 1000 K,

$$\alpha_{1000} = \frac{500.48 - 337.50}{337.50} = 0.482904 \approx \boxed{48.3\%}.$$

Para los gases ideales, cada presión parcial es igual a la cantidad de la especie correspondiente multiplicada por RT/V . Por tanto,

$$\begin{aligned} p_{\text{C}_2\text{H}_6} &= (1 - \alpha)p' = 2p' - p, \\ p_{\text{C}_2\text{H}_4} &= p_{\text{H}_2} = \alpha p' = p - p'. \end{aligned}$$

Utilizando la convención del cociente de presiones,

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{\alpha^2 p'}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} = \boxed{\frac{(p - p')^2}{2p' - p}}.$$

Las presiones parciales son:

T (K)	$p_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (kPa)	$p_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (kPa)	p_{H_2} (kPa)
800	263.89	6.11	6.11
1000	174.52	162.98	162.98

En consecuencia,

$$K_{p,800} = \frac{(6.11)^2}{263.89} = 0.141468 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{0.141 \text{ kPa}},$$

$$K_{p,1000} = \frac{(162.98)^2}{174.52} = 152.203 \dots \text{ kPa} \approx \boxed{152 \text{ kPa}}.$$

La constante de equilibrio termodinámica adimensional incluye una presión estándar:

$$K_{p,\text{dimensionless}} = \frac{(p_{\text{C}_2\text{H}_4}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}{p_{\text{C}_2\text{H}_6}/p^\circ} = \frac{K_p}{p^\circ}.$$

Para $p^\circ = 100 \text{ kPa}$, sus valores son 1.41×10^{-3} y 1.52 , respectivamente. Ambas convenciones dan el mismo cociente entre temperaturas.

4.5

El segundo signo de igualdad de la ecuación de van't Hoff impresa debe sustituirse por una multiplicación. La ecuación dimensionalmente coherente es

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\overline{\Delta H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Tomando $T_1 = 1000 \text{ K}$ y $T_2 = 800 \text{ K}$,

$$\overline{\Delta H} = \frac{R \ln(K_{p,1000}/K_{p,800})}{1/800 - 1/1000}.$$

Utilizando las constantes de equilibrio sin redondear,

$$\ln \frac{152.203 \dots}{0.141468 \dots} = 6.98089,$$

y

$$\frac{1}{800} - \frac{1}{1000} = 2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}.$$

Por consiguiente,

$$\overline{\Delta H} = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(6.98089)}{2.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = 2.32157 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}.$$

Así,

$$\boxed{\overline{\Delta H} \approx +232 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

La reacción es endotérmica.

4.6

El aumento de la temperatura favorece la reacción directa endotérmica y, por tanto, aumenta la conversión del etano en el equilibrio.

El aumento de la presión mediante compresión a temperatura constante favorece el lado con menos moléculas gaseosas. El lado de los reactivos contiene un mol de gas por reacción estequiométrica, mientras que el lado de los productos contiene dos; por tanto, la compresión disminuye la conversión.

Esto también se deduce de

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \implies \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{p + K_p}}.$$

A temperatura fija, K_p es constante, por lo que el aumento de p disminuye α .

En el experimento descrito, el calentamiento de un recipiente rígido hace que la temperatura, la presión y la conversión aumenten conjuntamente; la presión no se aumenta de forma independiente mediante compresión.

4.7

El problema no indica de qué cálculo se requiere el error relativo. La comparación directamente disponible es la que se establece entre las presiones calculadas y las medidas.

Tomando la presión medida como referencia, definimos la magnitud de la discrepancia relativa como

$$\varepsilon_p = \frac{|p' - p|}{p} \times 100\%.$$

Si, en cambio, la magnitud solicitada es el exceso de presión respecto a la presión calculada, su denominador es p' . Ambas convenciones dan:

$T \text{ (K)}$	$\frac{ p' - p }{p} \times 100\%$	$\frac{ p - p' }{p'} \times 100\%$
300	0%	0%
500	0.266%	0.267%
800	2.21%	2.26%
1000	32.6%	48.3%

Por ejemplo, a 1000 K,

$$\varepsilon_p = \frac{500.48 - 337.50}{500.48} \times 100\% = 32.5647 \dots \%$$

Bajo el modelo de reacción supuesto, la última columna es igual a 100α . Estas discrepancias cuantifican el fallo de la predicción de presión basada en una composición inalterada. No puede determinarse una incertidumbre numérica ni un error relativo en α , K_p o $\overline{\Delta H}$ sin las incertidumbres de las mediciones o valores de referencia independientes.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Compuesto líquido X del alquitrán de hulla

Se quemó una muestra de 1.06 g de un determinado compuesto orgánico líquido **X** (presente en el alquitrán de hulla), que produjo 0.90 g de agua y 3.52 g de dióxido de carbono. Sus vapores eran 3.79 veces más densos que el nitrógeno.

El compuesto **X** se oxidó con una mezcla caliente de $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. De la mezcla de reacción se aisló una sustancia cristalina incolora **A**. Era soluble en una disolución acuosa de NaOH o de NaHCO_3 .

El compuesto **A**, al calentarse, pierde agua y se transforma en el compuesto **B**. La condensación del compuesto **B** con fenol en presencia de H_2SO_4 o de ZnCl_2 da una sustancia **Y** que se utiliza muy frecuentemente como indicador ácido-base.

Tanto el compuesto **A** como el compuesto **B**, al calentarse con un exceso de 1-butanol (se añaden unas gotas de una disolución concentrada de H_2SO_4), dan el mismo compuesto líquido **C**.

Si se acepta que un átomo de carbono tiende a formar cuatro enlaces en los compuestos orgánicos, es posible escribir formalmente dos fórmulas diferentes para el compuesto **X**. Sin embargo, las fórmulas escritas de este modo no corresponden a la estructura química de la molécula **X**, porque hasta la fecha nadie ha conseguido preparar los dos isómeros hipotéticos.

Haayman y Witbaut llevaron a cabo en 1941 una ozonización del compuesto **X** en una disolución de CH_3Cl . Tras la hidrólisis de los ozónidos, se comprobó que la fase acuosa contenía tres compuestos orgánicos diferentes en una proporción molar **D : E : F = 3 : 2 : 1**. Solo dos de ellos formaban nuevos compuestos **G** y **H** mediante una oxidación suave; el tercero permanecía inalterado en estas condiciones, pero la acción de oxidantes más fuertes, como H_2O_2 , por ejemplo, daba lugar a un compuesto líquido muy conocido **I**, con un olor acre característico.

Se disolvió una muestra del compuesto **G** puro y anhidro en una disolución acuosa 1-molar de H_2SO_4 y la disolución resultante se valoró con una disolución patrón 0.05-molar de KMnO_4 . Una cantidad de 0.288 g de la sustancia **G** requirió 25.6 cm^3 de la disolución de KMnO_4 .

Cuestiones:

5.1 Escriba la fórmula molecular del compuesto **X**.

5.2 A partir de la información y los datos del enunciado, escriba las ecuaciones químicas de las reacciones mediante las cuales se forman los productos **A**, **B** y **C**.

5.3 Indique el nombre del compuesto **Y** y escriba la ecuación de su síntesis. Escriba su fórmula estructural e indique su color tanto en disolución ácida como en disolución básica.

5.4 Escriba dos fórmulas estructurales formales del compuesto **X**, así como una fórmula estructural más correcta según los descubrimientos más recientes.

5.5 Escriba la ecuación química de la ozonólisis del compuesto **X** que permita explicar por qué los compuestos **D**, **E** y **F** están presentes en la fase acuosa, tras la hidrólisis de los ozónidos, en una proporción molar de 3 : 2 : 1.

5.6 Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones de formación de los compuestos **G**, **H** e **I**.

5.7 Escriba las dos fórmulas estructurales formales utilizadas anteriormente y la fórmula estructural moderna más correcta de otro compuesto orgánico líquido, sabiendo que también está presente en el alquitrán de hulla y que es un derivado del compuesto **X**. ¿Qué nombre de un químico conocido está históricamente relacionado con la fórmula de este compuesto base? ¿Qué productos se obtienen mediante su ozonólisis?

5.8 Escriba los nombres de las sustancias **X**, **Y**, **A – I** debajo de los compuestos correspondientes en las ecuaciones.

Nota:

Utilice en sus cálculos:

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ g mol}^{-1}.$$

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 5.1** C_8H_{10} . **X** es *o*-xileno, o 1,2-dimetilbenceno.

- **5.2** La oxidación da **A, ácido ftálico**; la deshidratación da **B, anhídrido ftálico**. La esterificación de cualquiera de ellos con un exceso de 1-butanol da **C, ftalato de di-*n*-butilo**.
- **5.3 Y es fenolftaleína**, formada a partir de una molécula de B y dos moléculas de fenol, con eliminación de una molécula de agua. Su lactona neutra es **incolora**; su dianión quinoide es **rosa/magenta** en el intervalo básico habitual de uso del indicador.
- **5.4** Con los grupos metilo en las posiciones 1 y 2 del anillo, las dos estructuras formales de Kekulé tienen dobles enlaces en $1 = 2$, $3 = 4$, $5 = 6$ y $2 = 3$, $4 = 5$, $6 = 1$. La molécula real tiene un anillo aromático deslocalizado.
- **5.5 D = glioxal, E = metilglioxal, F = diacetilo**. Los dos patrones de ruptura formales dan $D + 2E$ y $2D + F$; contribuciones iguales dan $D : E : F = 3 : 2 : 1$.
- **5.6 G = ácido oxálico, H = ácido pirúvico, I = ácido acético**. La oxidación suave transforma D en G y E en H; la ruptura de F con peróxido produce dos moléculas de I. La valoración confirma que se trata de ácido oxálico anhidro, $M = 90 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.7** El compuesto precursor al que se refiere el enunciado es el **benceno**, c1ccccc1, asociado históricamente con **August Kekulé**. Su ozonólisis con formación de compuestos carbonílicos da tres moléculas de glioxal por molécula de benceno. La relación de derivación está invertida en la redacción del enunciado.
- **5.8** La clave completa de identificación es:

Etiqueta	Nombre	SMILES
X	<i>o</i> -Xileno; 1,2-dimetilbenceno	<chem>Cc1ccccc1C</chem>
Y	Fenolftaleína, lactona neutra	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
A	Ácido ftálico; ácido benceno-1,2-dicarboxílico	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
B	Anhídrido ftálico	<chem>O=C1OC(=O)c2ccccc21</chem>
C	Ftalato de di- <i>n</i> -butilo	<chem>CCCCOC(=O)c1ccccc1C(=O)OCCCC</chem>
D	Glioxal; etanodial	<chem>O=CC=O</chem>
E	Metilglioxal; 2-oxopropanal	<chem>CC(=O)C=O</chem>
F	Diacetilo; butano-2,3-diona	<chem>CC(=O)C(=O)C</chem>
G	Ácido oxálico; ácido etanodioico	<chem>O=C(O)C(=O)O</chem>
H	Ácido pirúvico; ácido 2-oxopropanoico	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
I	Ácido acético; ácido etanoico	<chem>CC(=O)O</chem>

Solución

5.1 — Fórmula molecular de X

Los productos de combustión permiten obtener las cantidades de carbono e hidrógeno:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{3.52 \text{ g}}{44 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0800 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.90 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Las masas correspondientes, conservando las cifras intermedias, son

$$m(\text{C}) = 0.960 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.100 \text{ g}.$$

Su suma es igual a la masa de la muestra, 1.060 g. Por tanto, el análisis muestra que la muestra está constituida íntegramente por carbono e hidrógeno.

La proporción atómica es

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 0.0800 : 0.100 = 4 : 5,$$

por lo que la fórmula empírica es C_4H_5 , cuya masa de fórmula empírica es

$$4(12) + 5(1) = 53 \text{ g mol}^{-1}.$$

A igual temperatura y presión, las densidades de los gases son proporcionales a sus masas molares.

Tomando $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$,

$$M(X) = 3.79(28) = 106.12 \text{ g mol}^{-1} \approx 106 \text{ g mol}^{-1}.$$

En consecuencia,

$$\frac{M(X)}{M(\text{C}_4\text{H}_5)} \approx \frac{106}{53} = 2, \quad \boxed{X = \text{C}_8\text{H}_{10}}.$$

Su grado de insaturación es

$$\frac{2(8) + 2 - 10}{2} = 4,$$

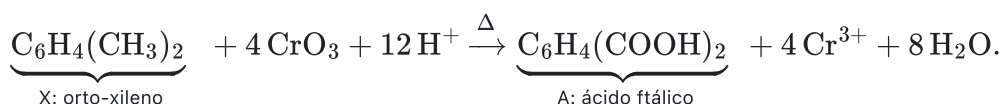
lo que es compatible con un anillo bencénico.

5.2 — Identificación y formación de A, B y C

La solubilidad en una disolución acuosa de hidrogenocarbonato indica que se trata de un compuesto ácido, en este caso un ácido carboxílico. La formación de un anhídrido al calentar, seguida de la condensación con fenol para formar un indicador, permite identificar el par **ácido ftálico–anhídrido ftálico**.

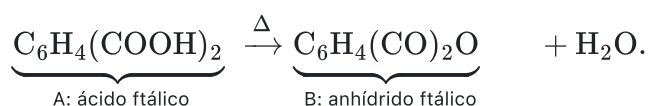
El ácido ftálico tiene grupos carboxilo adyacentes y forma fácilmente un anhídrido cíclico de cinco miembros. Por tanto, X debe tener grupos metilo adyacentes: es **o-xileno**. El cromo(VI) en caliente oxida cada grupo metilo a un grupo carboxilo.

Una ecuación completamente ajustada en disolución ácida es



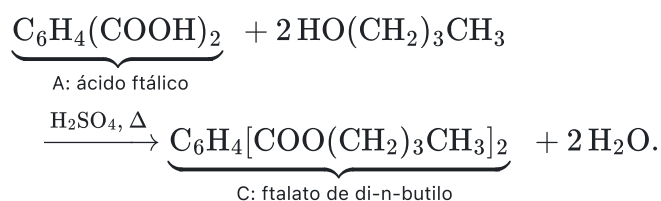
Los dos sustituyentes de estas fórmulas aromáticas condensadas ocupan posiciones adyacentes en el anillo.

Al calentar A, se elimina agua:

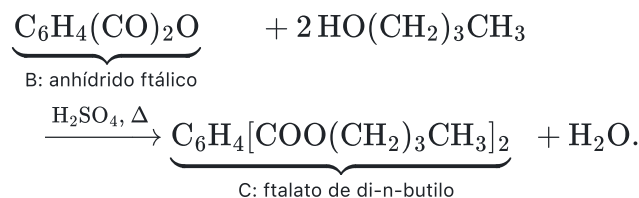


En B, el oxígeno situado entre los dos grupos acilo cierra el anillo de anhídrido de cinco miembros fusionado con el anillo bencénico.

Un exceso de **butan-1-ol**, CCCCO , esterifica ambos grupos carboxilo de A:

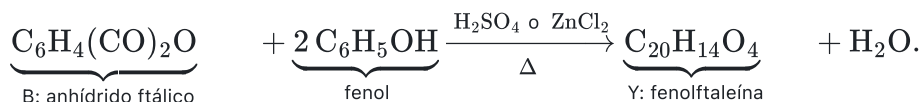


Partiendo de B se obtiene el mismo diéster, pero el balance neto solo da una molécula de agua:



5.3 — Fenolftaleína: síntesis, estructuras y colores

El anhídrido ftálico se condensa con dos moléculas de **fenol**, Oc1ccccc1, para formar **fenolftaleína**:



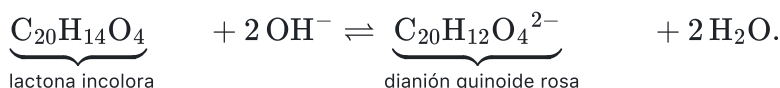
Las estructuras pertinentes son:

Medio	Forma, nombre y color	SMILES
Ácido	Lactona neutra de la fenolftaleína; incolora	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>
Básico, intervalo habitual de uso del indicador	Dianión quinoide de la fenolftaleína; rosa/magenta	<chem>O=C([O-])c1ccccc1C(c1ccc([O-])cc1)=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

Para representar la estructura en medio ácido, dibuje un anillo de ftalida cuyo carbono tetraédrico lleve dos grupos **para-hidroxifenilo**.

Para la estructura en medio básico, abra el anillo de lactona para dar un grupo **orto-carboxilato**. En la forma resonante representada, el carbono central está unido por un doble enlace a un anillo quinonoide y por un enlace sencillo a un anillo de para-fenóxido. La carga y la conjugación están deslocalizadas; el único SMILES mostrado representa una de las formas resonantes.

La transformación ácido-base global es



La apertura del anillo y la consiguiente extensión de la conjugación explican el color visible. El color indicado en medio básico corresponde al intervalo normal de uso del indicador; en disoluciones muy fuertemente alcalinas pueden producirse cambios adicionales.

5.4 — Dos estructuras formales y la estructura aromática de X

Numere los carbonos del anillo consecutivamente del 1 al 6, con los grupos metilo unidos a las posiciones 1 y 2.

Representación del <i>o</i> -xileno	Dobles enlaces del anillo	SMILES
Forma resonante de Kekulé K_1	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	<chem>CC1=C(C)C=CC=C1</chem>
Forma resonante de Kekulé K_2	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	<chem>CC1C(C)=CC=CC=1</chem>
Estructura aromática deslocalizada	Sin localización alternante fija	<chem>Cc1ccccc1C</chem>

En K_1 , los dos carbonos del anillo que llevan grupos metilo comparten un doble enlace formal; en K_2 , comparten un enlace sencillo formal.

Para la representación moderna, dibuje un hexágono con un círculo interior y grupos metilo en dos vértices adyacentes. El anillo aromático es aproximadamente plano, con seis electrones π deslocalizados.

Las representaciones de Kekulé son **formas resonantes, no isómeros que existan por separado ni moléculas en equilibrio**. Por tanto, los programas de química pueden convertir sus SMILES en una misma estructura aromática.

5.5 — Ozonólisis y proporción 3 : 2 : 1

La ruptura ozonolítica formal convierte cada carbono de un doble enlace localizado en un carbono carbonílico:

- Un carbono del anillo que lleva hidrógeno se convierte en un carbonilo de aldehído.
- Un carbono del anillo que lleva un grupo metilo se convierte en un carbonilo de cetona.

La ruptura de los tres dobles enlaces formales deja tres fragmentos de dos carbonos, correspondientes a los tres enlaces restantes del anillo.

Patrón formal	Pares de carbonos restantes	Productos orgánicos
K_1 : ruptura de 1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	2-3, 4-5, 6-1	Una molécula de glioxal D y dos de metilglioxal E
K_2 : ruptura de 2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	1-2, 3-4, 5-6	Una molécula de diacetilo F y dos de glioxal D

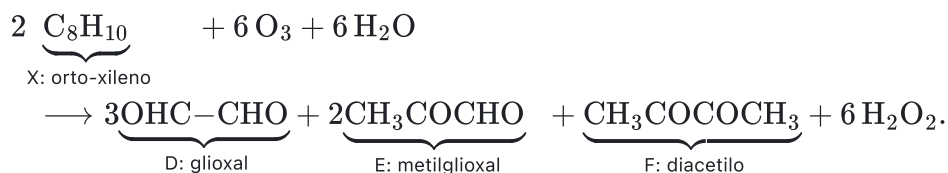
Así, una aplicación de cada patrón de ruptura formal da

$$(D + 2E) + (2D + F) = 3D + 2E + F.$$

Esto reproduce la proporción observada:

$$D : E : F = 3 : 2 : 1.$$

Utilizando el balance formal convencional de la hidrólisis de los ozónidos, con peróxido de hidrógeno como coproducto, la ecuación combinada es



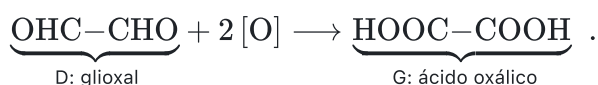
El disolvente es **clorometano**, CCl_4 . Los productos carbonílicos se escriben en sus formas convencionales no hidratadas.

Esta es una descripción formal de la ruptura que da cuenta de la mezcla inicial de productos especificada. No significa que X contenga dos isómeros de Kekulé que existan independientemente, ni que la resonancia por sí sola establezca cuantitativamente la distribución entre las vías de reacción.

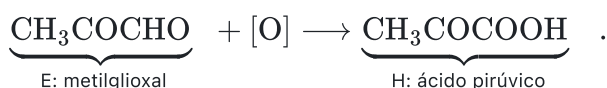
5.6 — Formación de G, H e I; verificación mediante valoración

Aquí, $[\text{O}]$ denota un equivalente de oxígeno aportado por un reactivo oxidante, y no un átomo de oxígeno libre como intermediario.

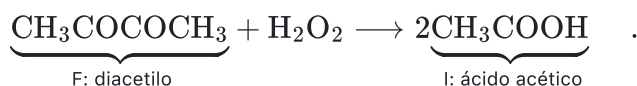
La oxidación suave transforma ambos grupos aldehído del glioxal en grupos carboxilo:



El metilglioxal tiene un grupo aldehído y un grupo cetona. La oxidación del grupo aldehído da ácido pirúvico:

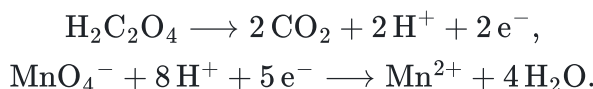


El diacetilo tiene dos grupos cetona y ningún grupo aldehído, lo que explica su resistencia a la oxidación suave especificada. El peróxido de hidrógeno rompe el enlace entre sus carbonos carbonílicos:

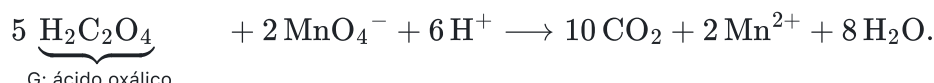


El ácido acético es el conocido líquido de olor acre, semejante al del vinagre.

La valoración comprueba de manera independiente la identificación de G. Las semirreacciones pertinentes son



Al combinarlas se obtiene



La cantidad de permanganato es

$$n(\text{MnO}_4^-) = 0.05 \text{ mol L}^{-1} \times 25.6 \times 10^{-3} \text{ L} = 1.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

A partir de la estequiometría 5 : 2,

$$n(\text{G}) = \frac{5}{2} n(\text{MnO}_4^-) = 3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Por tanto, la masa molar deducida es

$$M(\text{G}) = \frac{0.288 \text{ g}}{3.20 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 90 \text{ g mol}^{-1}.$$

Para el ácido oxálico anhidro,

$$M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2(1) + 2(12) + 4(16) = 90 \text{ g mol}^{-1},$$

lo que coincide exactamente con los datos de la valoración.

5.7 — Benceno, estructuras de Kekulé y ozonólisis

El compuesto base o precursor al que se refiere el enunciado es el **benceno**. Más precisamente, el *o*-xileno es un derivado dimetilado del benceno.

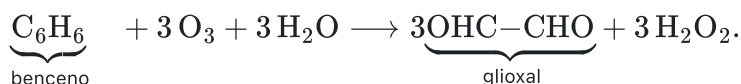
Utilizando una numeración fija alrededor de un anillo de seis miembros:

Representación del benceno	Dobles enlaces del anillo	SMILES
Primera forma resonante de Kekulé	1 = 2, 3 = 4, 5 = 6	C1=CC=CC=C1
Segunda forma resonante de Kekulé	2 = 3, 4 = 5, 6 = 1	C1C=CC=CC=1
Estructura aromática	Seis electrones π deslocalizados	c1ccccc1

Las representaciones correspondientes son dos hexágonos con dobles enlaces alternantes desplazados un lado entre sí, y un hexágono moderno que contiene un círculo. Cada carbono del anillo lleva un hidrógeno. El benceno es plano y sus seis enlaces carbono-carbono son equivalentes.

El químico histórico es **August Kekulé**.

Como cada carbono del anillo lleva hidrógeno, cualquiera de los dos patrones de ruptura formales produce únicamente glioxal como producto carbonílico orgánico. El balance convencional de la hidrólisis es



Así, una molécula de benceno da **tres moléculas de glioxal** en las condiciones de tratamiento posterior con formación de compuestos carbonílicos consideradas aquí.

5.8 — Nombres debajo de las fórmulas y SMILES restantes

Los nombres de X, Y y A–I aparecen debajo de sus fórmulas en las ecuaciones anteriores; la clave completa de correspondencia entre nombres y SMILES se da en Respuestas 5.8.

Para completar la información, las demás especies moleculares e iónicas utilizadas en la solución son:

Especie	SMILES
Agua	O
Dióxido de carbono	O=C=O
Dinitrógeno	N#N
Ozono	[O-][O+]=O
Peróxido de hidrógeno	OO
Ácido sulfúrico	OS(=O)(=O)O
Óxido de cromo(VI)	O=[Cr](=O)=O
Ion cromo(III)	[Cr+3]
Ion hidrógeno	[H+]
Ion hidróxido	[OH-]
Hidróxido de sodio	[Na+] . [OH-]
Hidrogenocarbonato de sodio	[Na+] . OC(=O)[O-]
Cloruro de zinc	[Zn+2] . [Cl-] . [Cl-]
Permanganato de potasio	[K+] . [O-][Mn](=O)(=O)=O
Ion permanganato	[O-][Mn](=O)(=O)=O
Ion manganeso(II)	[Mn+2]

Los SMILES de las sales con componentes desconectados especifican la composición iónica; no especifican la solvatación ni la coordinación en estado sólido.

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.