

IChO 1979

Problemas teóricos y soluciones · Leningrado, Unión Soviética · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1979/

Problema 1: Ejercicio programado: 20 preguntas de opción múltiple

Al realizar este ejercicio programado, rodee con un círculo las letras que, en su opinión, correspondan a las respuestas correctas de cada una de las 20 preguntas.

1. ¿Qué elemento se oxida en la reacción entre el etileno y una disolución acuosa de permanganato de potasio?

A) carbono, B) hidrógeno, C) potasio, D) manganeso, E) oxígeno.

2. ¿Cuántos litros de CO_2 se desprenderán aproximadamente en la reacción de 18 g de hidrogenocarbonato de potasio con 65 g de ácido sulfúrico al 10 %?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

3. ¿Cuál de los siguientes hidrocarburos libera la mayor cantidad de calor en la combustión completa de 1 litro del gas?

A) propano, B) metano, C) acetileno, D) etileno, E) todos liberan la misma cantidad.

4. ¿Cuántos isómeros puede tener un compuesto cuya fórmula es $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

5. ¿Cuál de los siguientes hidrocarburos será el mejor combustible para motores?

A) ciclooctano, B) 2,2-dimetilhexano, C) octano normal, D) 3-etilhexano, E) 2,2,4-trimetilpentano.

6. ¿Con cuáles de los siguientes compuestos reaccionará una disolución acuosa de un óxido superior del elemento n.º 33?

A) CO_2 , B) K_2SO_4 , C) HCl , D) NaOH , E) magnesio.

7. ¿Cuál debe ser la concentración mínima (% en masa) de 1 kg de una disolución de hidróxido de potasio para neutralizar completamente 3.57 moles de ácido nítrico?

A) 5 %, B) 10 %, C) 15 %, D) 20 %, E) 25 %.

8. ¿Cuántos compuestos con la fórmula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ pueden existir?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

9. ¿En cuál de los siguientes compuestos alcanza su valor máximo el contenido de nitrógeno (en % en masa)?

A) nitrato de potasio, B) nitrato de bario, C) nitrato de aluminio, D) nitrato de litio, E) nitrato de sodio.

10. ¿A qué átomo de carbono (indique su número en la cadena) se adicionará principalmente el cloro en la reacción de HCl con ácido pent-2-enoico?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

11. ¿Cuántos moles de agua hay por mol de nitrato de calcio en un hidrato cristalino si el contenido de agua es del 30.5 % en masa?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

12. ¿Cuál de estos ácidos orgánicos es el más fuerte?

A) benzoico, B) 2-clorobenzoico, C) 4-metilbenzoico, D) 2-aminobenzoico, E) 4-bromobenzoico.

13. ¿Cuál de estos ácidos tiene el mayor grado de disociación?

A) HClO , B) HClO_2 , C) HClO_3 , D) HClO_4 , E) todos tienen el mismo grado.

14. ¿Cuáles de las sales que se indican a continuación no experimentan hidrólisis?

A) bromuro de potasio, B) sulfato de aluminio, C) carbonato de sodio, D) nitrato de hierro(III), E) sulfato de bario.

15. ¿Cuántos litros de aire se necesitan aproximadamente para la combustión completa de 1 litro de amoníaco?

A) 1, B) 2, C) 3, D) 4, E) 5.

16. ¿Qué elemento se oxida en la descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio?

A) sodio, B) hidrógeno, C) oxígeno, D) carbono, E) ninguno.

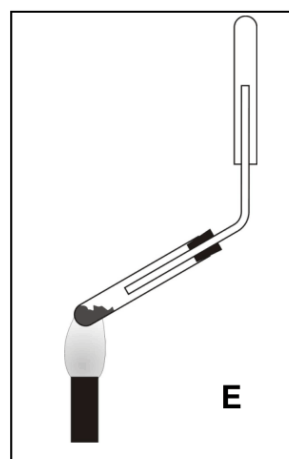
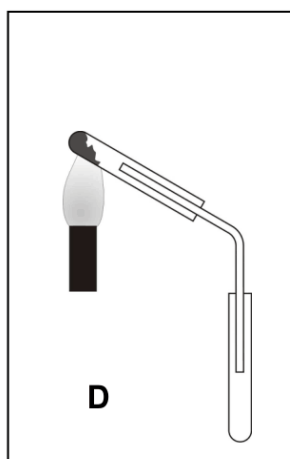
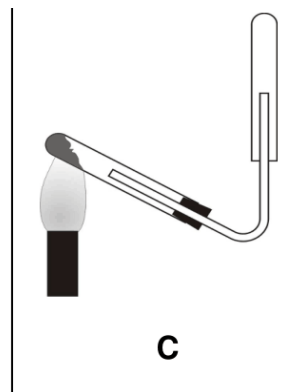
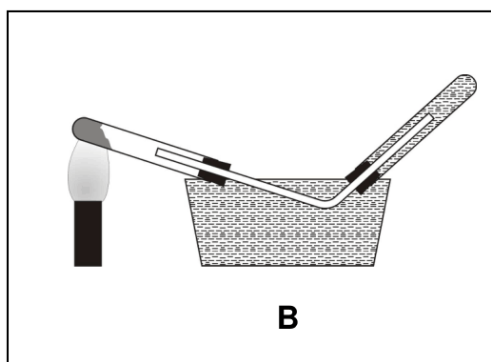
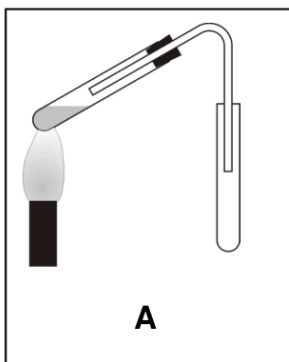
17. ¿Cuáles de los siguientes cambios no afectan al equilibrio químico de la descomposición térmica de CaCO_3 ?

A) aumento de la temperatura, B) disminución de la presión, C) adición de un catalizador, D) un cambio en la concentración de CO_2 , E) un aumento de la cantidad de sustancia inicial.

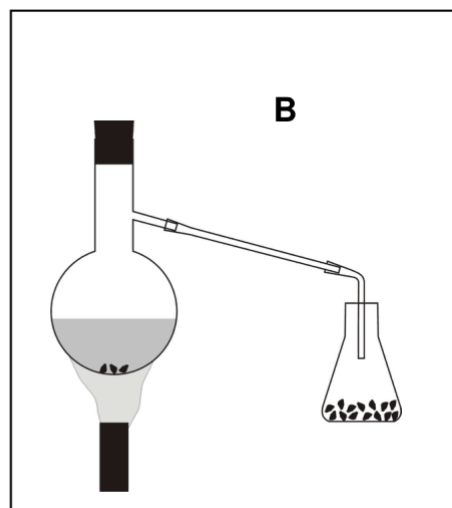
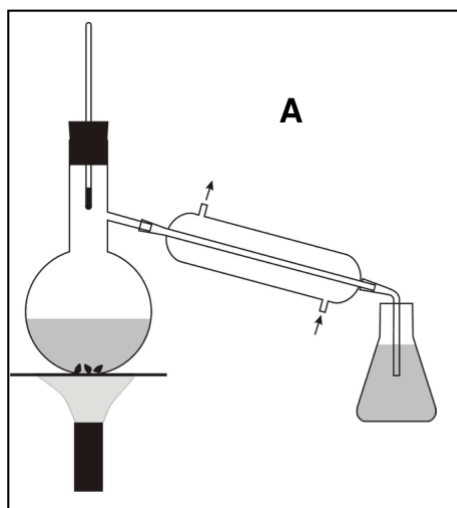
18. ¿Cuáles de las sustancias que se indican a continuación se formarán en el ánodo de Pt durante la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro de aluminio?

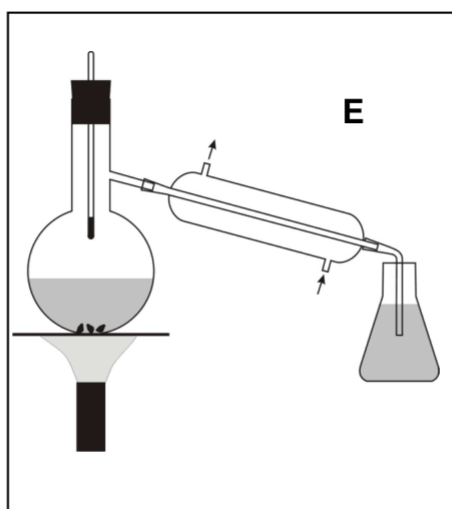
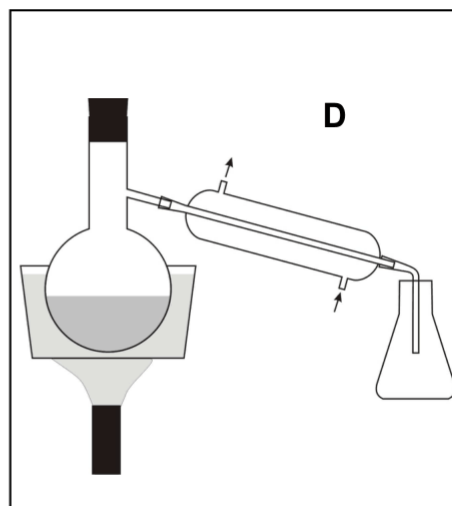
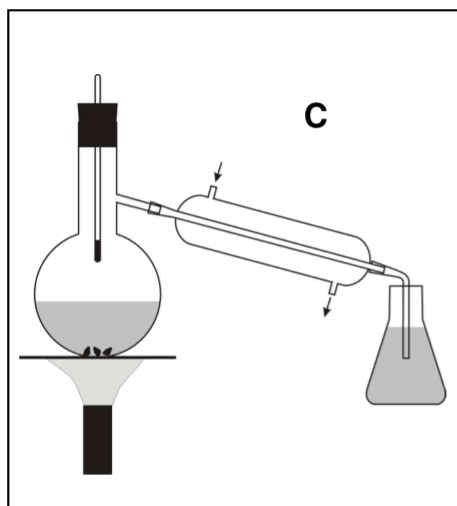
A) aluminio, B) oxígeno, C) hidrógeno, D) hidróxido de aluminio, E) cloro.

19. El aparato que se muestra en las figuras está destinado a preparar amoníaco en condiciones de laboratorio. El tubo de ensayo que se calienta contiene una mezcla de NH_4Cl y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. ¿Cuál de las figuras es correcta?



20. ¿Cuál de los aparatos que se muestran en las figuras es el más adecuado para la síntesis de bromoetano a partir de bromuro de potasio, ácido sulfúrico concentrado y etanol?





Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

1. **A — carbono.**
2. **C — aproximadamente 3 L de dióxido de carbono, $O=C=O$.**
3. **A — propano, CCC .**
4. **E — 5 isómeros, incluidos los isómeros geométricos.**
5. **E — 2,2,4-trimetilpentano, $CC(C)(C)CC(C)C$.**
6. **D y E — hidróxido de sodio, $[Na^+].[OH^-]$, y magnesio.**
7. **D — 20% en masa.**
8. **D — 4 compuestos.**
9. **D — nitrato de litio, $[Li^+].[O^-][N+](=O)[O^-]$.**
10. **C — átomo de carbono 3.**
11. **D — 4 moléculas de agua de cristalización: nitrato de calcio tetrahidratado, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Ca+2].[O^-][N+](=O)[O^-].[O^-][N+](=O)[O^-].O.O.O.O$.**
12. **B — ácido 2-clorobenzoico, $O=C(O)c1ccccc1Cl$.**
13. **D — ácido perclórico, $OC1(=O)(=O)=O$.**

14. **A y E — bromuro de potasio, $[K^+] \cdot [Br^-]$, y sulfato de bario, $[Ba^{2+}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.**
15. **D — aproximadamente 4 L de aire.**
16. **E — ninguno.**
17. **C y E — adición de un catalizador y aumento de la cantidad de carbonato de calcio sólido.**
18. **B y E — oxígeno, $O=O$, y cloro, Cl_2 .**
19. **C.**
20. **A.**

Solución

Las masas atómicas redondeadas son suficientes para elegir las opciones numéricas. Los volúmenes de los gases se comparan a la misma temperatura y presión; para la pregunta 2 se utiliza el volumen molar estándar convencional de 22.4 L mol^{-1} .

Los SMILES de las sales iónicas que aparecen a continuación describen su composición iónica formal, no sus estructuras cristalinas. Las moléculas de agua separadas por puntos en un hidrato no especifican su coordinación. Las especies moleculares que aparecen repetidamente son el agua O , el dióxido de carbono $O=C=O$, el hidrógeno $[H][H]$, el oxígeno $O=O$, el nitrógeno $N\#N$ y el amoníaco N . El protón, el ion hidronio y el ion hidróxido son $[H^+]$, $[OH_3^+]$ y $[OH^-]$, respectivamente.

1. Oxidación del etileno — A

El etileno, o eteno, $C=C$, se oxida a etano-1,2-diol, $OC(O)CO$, en la reacción habitual con permanganato en disolución acuosa diluida:



El permanganato de potasio tiene el SMILES iónico formal $[K^+] \cdot [O^-][Mn](=O)(=O)=O$; el hidróxido de potasio es $[K^+] \cdot [OH^-]$.

Cada átomo de carbono cambia su estado de oxidación de -2 en el etileno a -1 en el diol. Por tanto, **el carbono se oxida**. El manganeso pasa de $+7$ a $+4$, por lo que se reduce.

2. Dióxido de carbono a partir de hidrogenocarbonato — C

El hidrogenocarbonato de potasio es $[K^+] \cdot O=C(O)[O^-]$; el ácido sulfúrico es $OS(=O)(=O)O$. La reacción es



El sulfato de potasio tiene la representación iónica $[K^+] \cdot [K^+] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.

La disolución contiene

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 65 \text{ g} \times 0.10 = 6.5 \text{ g}.$$

Utilizando $M(\text{KHCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$ y $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n(\text{KHCO}_3) = \frac{18}{100} = 0.180 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{6.5}{98} = 0.0663 \text{ mol}.$$

El ácido puede consumir $2(0.0663) = 0.1327 \text{ mol}$ de hidrogenocarbonato, por lo que el ácido es el reactivo limitante. Por tanto,

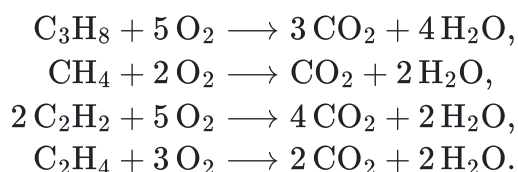
$$n(\text{CO}_2) = 0.1327 \text{ mol},$$

$$V(\text{CO}_2) = 0.1327 \times 22.4 = 2.97 \text{ L} \approx 3 \text{ L}.$$

3. Calor máximo a partir de volúmenes iguales de gas — A

A igual temperatura y presión, volúmenes iguales de gas contienen cantidades iguales en moles. Por tanto, la comparación pertinente es la del calor liberado **por mol**, en lugar de por gramo.

Las ecuaciones de combustión son



Las estructuras son propano CCC, metano C, acetileno o etino C#C y etileno C=C.

Entre estos hidrocarburos concretos, el propano tiene el mayor calor molar de combustión. Su molécula contiene más carbono e hidrógeno que oxidar que cualquiera de las otras moléculas enumeradas. En consecuencia, **un litro de propano libera la mayor cantidad de calor**.

4. Isómeros de C₃H₅Br — E

Contando el bromo como hidrógeno, el grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 - 5 - 1}{2} = 1.$$

Por tanto, la molécula contiene un doble enlace o un anillo.

Isómero	SMILES
(<i>E</i>)-1-bromoprop-1-eno	C/C=C/Br
(<i>Z</i>)-1-bromoprop-1-eno	C/C=C\Br
2-bromoprop-1-eno	C=C(Br)C
3-bromoprop-1-eno, o bromuro de alilo	C=CCBr
Bromociclopropano	BrC1CC1

En el 1-bromoprop-1-eno, cada carbono del doble enlace tiene dos sustituyentes distintos. Sus formas *E* y *Z* tienen los grupos de mayor prioridad, bromo y metilo, en lados opuestos y en el mismo lado, respectivamente.

Por tanto, hay **cuatro isómeros constitucionales, pero cinco isómeros si se incluye la isomería geométrica**.

5. Mejor combustible para motores — E

El criterio que se pretende aplicar es la resistencia a la detonación en un motor de encendido por chispa. La ramificación suele mejorar las propiedades antidetonantes de los alcanos.

Las estructuras enumeradas son:

Hidrocarburo	SMILES
Ciclooctano	C1CCCCCCC1
2,2-dimetilhexano	CC(C)(C)CCCC

Hidrocarburo	SMILES
Octano normal	CCCCCCCC
3-etilhexano	CCC(CC)CCC
2,2,4-trimetilpentano	CC(C)(C)CC(C)C

El **2,2,4-trimetilpentano**, llamado comúnmente isooctano, es el combustible de referencia muy ramificado al que se asigna un índice de octano de 100. Es la mejor opción que se espera seleccionar.

6. Reacciones del óxido superior del elemento 33 — D y E

El elemento 33 es el arsénico. Su óxido superior es el óxido de arsénico(V), As_2O_5 , que forma ácido arsénico, $\text{O}=[\text{As}](\text{O})(\text{O})\text{O}$, en agua:



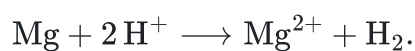
El óxido de arsénico(V) es un sólido de estructura extendida; un SMILES molecular discreto no describiría su estructura sólida.

La disolución ácida reacciona con hidróxido de sodio:

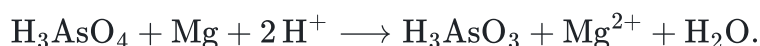


El ion arsenato es $\text{O}=[\text{As}](\text{O}^-)(\text{O}^-)(\text{O}^-)$. La ecuación mostrada representa la neutralización completa; con menos hidróxido pueden formarse sales ácidas.

El magnesio también reacciona. Es un metal reductor activo, y la reducción del ácido puede representarse mediante



El ion magnesio es $[\text{Mg}^{+2}]$. El propio arsénico(V) también puede reducirse; por ejemplo, una etapa de reducción ajustada es



Aquí, el ácido arsenioso, H_3AsO_3 , es $\text{O}[\text{As}](\text{O})\text{O}$. La reducción posterior del arsénico depende de las condiciones; no es necesario establecer un único producto final de reducción para determinar que el magnesio reacciona.

El dióxido de carbono y el ácido clorhídrico, $[\text{H}]\text{Cl}$, son sustancias ácidas, mientras que el sulfato de potasio no proporciona una fuerza impulsora convencional para la reacción en esta comparación. Por tanto, se seleccionan **D y E**.

7. Concentración necesaria de hidróxido de potasio — D

El ácido nítrico es $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)\text{O}$. La neutralización se produce en proporción uno a uno:



Por tanto,

$$n(\text{KOH}) = 3.57 \text{ mol}.$$

Utilizando $M(\text{KOH}) = 56 \text{ g mol}^{-1}$,

$$m(\text{KOH}) = 3.57 \times 56 = 199.92 \text{ g} \approx 200 \text{ g}.$$

Para $1.00 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ de disolución,

$$w(\text{KOH}) = \frac{199.92}{1000} \times 100\% \approx 20.0\%.$$

8. Compuestos con fórmula $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ — D

El grado de insaturación es cero:

$$\text{DBE} = \frac{2(3) + 2 + 1 - 9}{2} = 0.$$

Los compuestos neutros habituales son aminas saturadas y acíclicas. Al distribuir tres átomos de carbono entre los sustituyentes del nitrógeno se obtiene:

Compuesto	Tipo	SMILES
Propan-1-amina	Amina primaria	CCCN
Propan-2-amina	Amina primaria	CC(N)C
<i>N</i> -metiletanamina	Amina secundaria	CCNC
Trimetilamina	Amina terciaria	CN(C)C

Por tanto, hay **cuatro compuestos**.

9. Mayor fracción másica de nitrógeno — D

Para un nitrato de fórmula $\text{M}(\text{NO}_3)_z$,

$$w_{\text{N}} = \frac{14z}{A_{\text{M}} + 62z} \times 100\%.$$

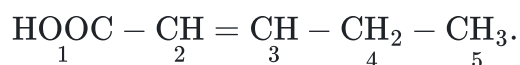
Utilizando masas atómicas redondeadas se obtiene:

Sal	SMILES	Masa molar / g mol^{-1}	Nitrógeno / % en masa
Nitrato de potasio	[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	101	13.86
Nitrato de bario	[Ba+2] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]	261	10.73
Nitrato de aluminio	[Al+3] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-] . [O-] [N+] (=O) [O-]	213	19.72
Nitrato de litio	[Li+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	69	20.29
Nitrato de sodio	[Na+] . [O-] [N+] (=O) [O-]	85	16.47

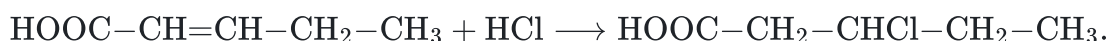
Por tanto, el mayor contenido de nitrógeno es el del **nitrato de litio**.

10. Adición de cloruro de hidrógeno al ácido pent-2-enoico — C

El ácido pent-2-enoico tiene el SMILES CCC=CC(=O)O. La numeración comienza en el carbono del grupo carboxilo:



El grupo carboxilo, que atrae electrones, hace que el carbono β , el carbono 3, sea el sitio de adición del cloruro. La reacción global es



Por tanto, el cloro se une principalmente al **carbono 3**, dando ácido 3-cloropentanoico.

En condiciones aquirales, el producto es racémico. Sus dos enantiómeros se representan mediante CC[C@H](Cl)CC(=O)O y CC[C@@H](Cl)CC(=O)O. Estos SMILES especifican la configuración, pero no representan la redistribución electrónica durante la adición.

11. Hidrato de nitrato de calcio — D

Escribimos el hidrato como $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. La masa molar del nitrato de calcio anhidro es

$$M(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 40 + 2(14 + 3 \times 16) = 164 \text{ g mol}^{-1}.$$

La fracción másica de agua da

$$\frac{18n}{164 + 18n} = 0.305.$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} 18n &= 0.305(164 + 18n), \\ n &= \frac{0.305 \times 164}{18(1 - 0.305)} = 3.998 \approx 4. \end{aligned}$$

El hidrato es **nitrato de calcio tetrahidratado**. Al comprobarlo,

$$\frac{4 \times 18}{164 + 4 \times 18} \times 100\% = 30.51\%,$$

lo que concuerda con el 30.5% indicado.

12. Ácido orgánico más fuerte — B

Las estructuras que se comparan son:

Ácido	SMILES
Ácido benzoico	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>
Ácido 2-clorobenzoico	<chem>O=C(O)c1ccccc1Cl</chem>
Ácido 4-metilbenzoico	<chem>O=C(O)c1ccc(C)cc1</chem>
Ácido 2-aminobenzoico	<chem>O=C(O)c1ccccc1N</chem>
Ácido 4-bromobenzoico	<chem>O=C(O)c1ccc(Br)cc1</chem>

El ácido más fuerte que se espera seleccionar es el **ácido 2-clorobenzoico**. Su sustituyente cloro cercano produce una fuerte atracción de electrones, junto con el aumento característico de la acidez del ácido benzoico debido al efecto orto. Esto favorece la formación del carboxilato:



La base conjugada, el 2-clorobenzoato, es O=C([O-])c1ccccc1Cl.

El grupo metilo dona densidad electrónica. Un grupo amino no protonado también dona por resonancia, mientras que el sustituyente bromo en posición para, más alejado, tiene un efecto de aumento de la fuerza ácida más débil que el cloro en posición orto.

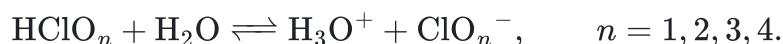
Para el ácido 2-aminobenzoico, los equilibrios zwitteriónicos también son importantes: su zwitterión es O=C([O-])c1ccccc1[NH3+]. La acidez de un catión de aminoácido protonado por separado no debe confundirse con la disociación del ácido de carga neta neutra que se compara aquí.

13. Mayor grado de disociación — D

Los ácidos son:

Ácido	SMILES
Ácido hipocloroso	OC1
Ácido cloroso	OC1=O
Ácido clórico	OC1(=O)=O
Ácido perclórico	OC1(=O)(=O)=O

Su disociación puede escribirse de forma general como



El aumento del número de átomos de oxígeno incrementa la atracción de electrones y estabiliza el anión conjugado. El orden de fuerza ácida es

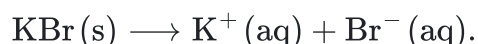


Los aniones conjugados son hipoclorito $[\text{O}-]\text{Cl}$, clorito $[\text{O}-]\text{Cl}=\text{O}$, clorato $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$ y perclorato $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. Estas son representaciones de Lewis individuales; SMILES no representa la deslocalización por resonancia.

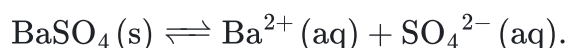
En la comparación prevista, manteniendo iguales las demás condiciones, el **ácido perclórico** tiene la mayor tendencia a disociarse.

14. Sales que no experimentan hidrólisis — A y E

El **bromuro de potasio** se forma a partir de un ácido fuerte y una base fuerte. Su disolución aporta iones potasio $[\text{K}^+]$ e iones bromuro $[\text{Br}^-]$, ninguno de los cuales se hidroliza apreciablemente:



El **sulfato de bario** se trata igualmente como una sal de una base fuerte y un ácido fuerte, sin hidrólisis apreciable en esta clasificación. Además, es muy poco soluble:

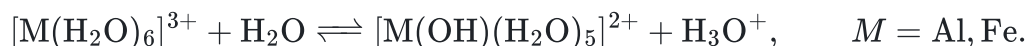


El ion bario es $[\text{Ba}+2]$, y el sulfato es $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$.

Las demás sales sí se hidrolizan:

- Los iones acuo de aluminio(III) y hierro(III) acidifican el agua por hidrólisis.
- El carbonato es un anión básico y produce hidróxido.

Para cualquiera de los dos metales trivalentes, la primera etapa de hidrólisis es

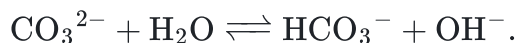


Para completar la descripción, los SMILES con enlaces dativos de estas especies son:

Especie	SMILES
Hexaaquaaluminio(III)	$\text{O}->[\text{Al}+3](\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})\text{<-O}$
Pentaaquahidroxidoaluminio(III)	$[\text{OH-}]->[\text{Al}+3](\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})\text{<-O}$
Hexaaquahierro(III)	$\text{O}->[\text{Fe}+3](\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})\text{<-O}$
Pentaaquahidroxidohierro(III)	$[\text{OH-}]->[\text{Fe}+3](\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})(\text{<-O})\text{<-O}$

Los seis átomos de oxígeno donadores ocupan entornos de coordinación aproximadamente octaédricos; el SMILES no codifica esa disposición espacial.

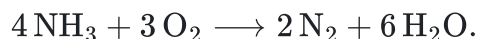
La hidrólisis del carbonato es



El carbonato es $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])([\text{O}^-])$, y el hidrogenocarbonato es $\text{O}=\text{C}(\text{O})([\text{O}^-])$. Por tanto, las opciones correctas son **A y E**.

15. Aire necesario para quemar amoníaco — D

La combustión ordinaria del amoníaco produce nitrógeno y agua:



A la misma temperatura y presión,

$$V(\text{O}_2) = \frac{3}{4}V(\text{NH}_3).$$

Por tanto, 1 L de amoníaco requiere 0.75 L de oxígeno. Considerando que el aire contiene aproximadamente un 21% de oxígeno en volumen,

$$V(\text{aire}) = \frac{0.75}{0.21} = 3.57 \text{ L}.$$

Si se utiliza la aproximación escolar del 20%, se obtienen 3.75 L. En ambos casos, la respuesta más próxima es 4 L.

16. Descomposición térmica del hidrogenocarbonato de sodio — E

El hidrogenocarbonato de sodio es $[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{C}(\text{O})([\text{O}^-])$. Se descompone según



El carbonato de sodio es $[\text{Na}^+]\cdot[\text{Na}^+]\cdot\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])([\text{O}^-])$.

Los estados de oxidación se mantienen:



No cambia ningún estado de oxidación, por lo que **ningún elemento se oxida**.

17. Equilibrio de descomposición del carbonato de calcio — C y E

El equilibrio es



El carbonato de calcio y el óxido de calcio tienen las representaciones iónicas formales $[\text{Ca}^{+2}]$, $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})([\text{O}^-])$ y $[\text{Ca}^{+2}]\cdot[\text{O}^{2-}]$, respectivamente.

Cuando ambas fases sólidas están presentes, sus actividades son iguales a la unidad, por lo que

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ}.$$

En consecuencia:

- **A:** El aumento de la temperatura favorece la descomposición endotérmica.
- **B:** La disminución de la presión por expansión reduce la presión parcial del dióxido de carbono y favorece la descomposición.

- **C:** Un catalizador modifica las velocidades con las que se alcanza el equilibrio, pero no la posición del equilibrio.
- **D:** Cambiar la concentración de dióxido de carbono modifica el cociente de reacción.
- **E:** Añadir más carbonato de calcio sólido puro no cambia su actividad y, por tanto, no desplaza el equilibrio, siempre que las fases sólidas sigan presentes.

Los cambios que no afectan a la posición del equilibrio son **C y E**.

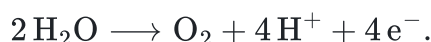
18. Productos en el ánodo de platino — B y E

En un ánodo inerte de platino, la oxidación del cloruro y la oxidación del agua son procesos que compiten en una disolución acuosa de cloruro de aluminio.

Los iones cloruro, $[\text{Cl}^-]$, producen cloro:



La oxidación del agua produce oxígeno:



Por tanto, **deben incluirse tanto el oxígeno como el cloro: B y E**. Su producción relativa depende de la concentración de cloruro, el potencial del electrodo, la densidad de corriente y el transporte de materia; el problema no determina su proporción.

La formación de hidrógeno es un proceso catódico, por ejemplo



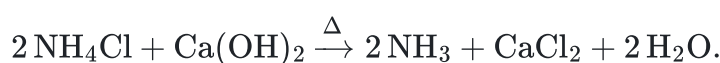
Cualquier hidróxido de aluminio formado por alcalinización local también corresponde a la región catódica:



El hidróxido de aluminio es un sólido de estructura extendida, representado formalmente por $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$. Ni este ni el aluminio metálico son productos anódicos en este caso.

19. Aparato para preparar amoníaco — C

La reacción de preparación es



Las representaciones de las sales son cloruro de amonio $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, hidróxido de calcio $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$ y cloruro de calcio $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

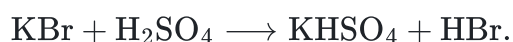
El aparato correcto debe cumplir tres requisitos:

1. El amoníaco es más ligero que el aire, por lo que se recoge en un **recipiente invertido**, desplazando el aire hacia abajo.
2. El amoníaco es muy soluble en agua, por lo que no es adecuado recogerlo sobre agua.
3. El tubo generador que se calienta debe inclinarse hacia abajo en dirección a su boca, de modo que el agua condensada no regrese al extremo sometido a calentamiento intenso.

La **figura C** cumple los tres requisitos. Las figuras A y D tienen recipientes colectores en posición vertical con la boca hacia arriba; B intenta recoger el gas sobre agua; E inclina el tubo generador de modo que el condensado puede regresar al extremo caliente.

20. Aparato para preparar bromoetano — A

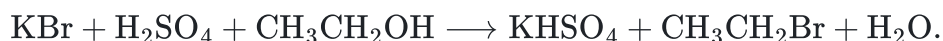
El bromuro de hidrógeno se genera a partir de bromuro de potasio y ácido sulfúrico:



Reacciona con etanol:



La ecuación global es



Las estructuras pertinentes son etanol CCO , bromuro de hidrógeno $[\text{H}]\text{Br}$, bromoetano CCBr e hidrogenosulfato de potasio $[\text{K}^+]\cdot\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

El bromoetano es volátil y se destila a medida que se forma. El **aparato A** tiene la disposición adecuada:

- El bulbo del termómetro está cerca de la entrada del brazo lateral, donde mide la temperatura del vapor que entra en el condensador.
- El agua de refrigeración entra por la **conexión inferior, del lado del recipiente colector**, y sale por la **conexión superior, del lado del matraz**, manteniendo llena la camisa del condensador.
- El tubo de salida se extiende por debajo del nivel del líquido receptor, lo que ayuda a retener el producto volátil.

B carece de un condensador refrigerado por agua. C invierte el flujo del agua de refrigeración y sitúa el termómetro demasiado bajo. E también sitúa el termómetro demasiado bajo. D carece del termómetro y del sistema de recogida de líquido presentes en A.

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

Problema 2: Análisis gravimétrico y volumétrico de una aleación de Cd-Sn-Bi-Pb

Una aleación está formada por los siguientes metales: cadmio, estaño, bismuto y plomo. Una muestra de esta aleación de 1.2860 g de masa se trató con una disolución de ácido nítrico concentrado. El compuesto del metal **A** obtenido como precipitado se separó, se lavó exhaustivamente, se secó y se calcinó. La masa del precipitado después de la calcinación hasta masa constante fue de 0.3265 g.

Se añadió una disolución acuosa de amoníaco en exceso a la disolución obtenida tras separar el precipitado. Un compuesto del metal **B** permaneció en disolución, mientras que todos los demás metales precipitaron en forma de compuestos poco solubles. Primero se separó cuantitativamente la disolución del precipitado y, a continuación, se hizo pasar sulfuro de hidrógeno por la disolución separada hasta saturarla. El precipitado resultante que contenía el metal **B** se separó, se lavó y se secó. La masa del precipitado fue de 0.6613 g.

El precipitado que contenía los compuestos de los metales **C** y **D** se trató con un exceso de una disolución de NaOH . A continuación, se separaron cuantitativamente la disolución y el precipitado. Se añadió una disolución de HNO_3 a la disolución alcalina hasta alcanzar un pH de 5

– 6, y se añadió un exceso de disolución de K_2CrO_4 a la disolución transparente resultante. El precipitado amarillo se separó, se lavó y se transfirió cuantitativamente a un vaso de precipitados. Finalmente, se añadieron una disolución diluida de H_2SO_4 y KI cristalino. El yodo producido como resultado de la reacción se valoró con una disolución de tiosulfato de sodio en presencia de almidón como indicador. Se necesitaron 18.46 cm^3 de disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1512 normal.

El último metal, contenido en el precipitado en forma de un compuesto poco soluble, se transformó en un fosfato aún menos soluble, cuya masa resultó ser de 0.4675 g.

2.1 Escriba todas las ecuaciones de las reacciones químicas en las que se basa el análisis cuantitativo de la muestra de aleación. Nombre los metales **A**, **B**, **C** y **D**. Calcule el porcentaje en masa de los metales en la aleación.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 2.1.** Tomando **C** como el metal disuelto por el exceso de hidróxido de sodio y **D** como el metal que permanece en el residuo:

Etiqueta	Metal	Producto analítico	Masa en la muestra	Porcentaje en masa
A	Estaño	SnO_2 , pesado tras la calcinación	0.2572 g	20.00%
B	Cadmio	CdS , pesado	0.5145 g	40.01%
C	Plomo	PbCrO_4 , determinado por yodometría	0.1928 g	14.99%
D	Bismuto	BiPO_4 , pesado	0.3214 g	24.99%

La relación yodométrica es

$$n(\text{Pb}) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

Las reacciones analíticas ajustadas se presentan a continuación.

Solución

2.1. Identificación, reacciones y composición

La masa de la muestra es $m_0 = 1.2860 \text{ g}$. Como no se proporcionan las masas atómicas, se utilizan los valores convencionales

$$A_r(\text{Sn}) = 118.71, \quad A_r(\text{Cd}) = 112.41, \quad A_r(\text{Pb}) = 207.2, \quad A_r(\text{Bi}) = 208.98, \\ A_r(\text{O}) = 16.00, \quad A_r(\text{S}) = 32.06, \quad A_r(\text{P}) = 30.97.$$

Las ecuaciones se escriben en forma iónica neta cuando corresponde.

Identificación de A: estaño

El ácido nítrico concentrado oxida el estaño a óxido de estaño(IV) hidratado insoluble, denominado convencionalmente *ácido metaestánnico* y representado por la fórmula nominal H_2SnO_3 :



Los otros metales pasan a la disolución en forma de sus sales de nitrato:



La calcinación convierte el precipitado de estaño hidratado en óxido de estaño(IV):



Por tanto, **A es estaño**, y la forma de pesada de 0.3265 g es SnO_2 . Cada mol contiene un mol de estaño:

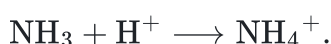
$$m(\text{Sn}) = 0.3265 \text{ g} \times \frac{118.71}{150.71} = 0.2571748 \text{ g}.$$

Por consiguiente,

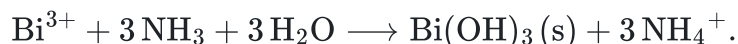
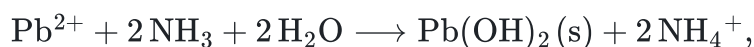
$$w(\text{Sn}) = \frac{0.2571748}{1.2860} \times 100\% = 20.00\%.$$

Identificación de B: cadmio

El amoníaco añadido neutraliza primero el ácido residual:



El plomo y el bismuto precipitan como hidróxidos:



El cadmio permanece en el exceso de amoníaco como el complejo soluble tetraamminocadmio(II):



Al hacer pasar sulfuro de hidrógeno por la disolución amoniacal separada, precipita sulfuro de cadmio. Incluyendo la captación de protones por el amoníaco, la ecuación global es



Por tanto, **B es cadmio**, que se pesa como CdS :

$$m(\text{Cd}) = 0.6613 \text{ g} \times \frac{112.41}{112.41 + 32.06} = 0.5145479 \text{ g}.$$

Por ello,

$$w(\text{Cd}) = \frac{0.5145479}{1.2860} \times 100\% = 40.01\%.$$

Separación del plomo y el bismuto

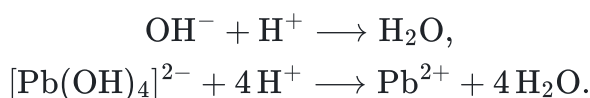
El hidróxido de plomo(II) es anfótero y se disuelve en exceso de hidróxido. Una representación convencional del hidroxocomplejo es



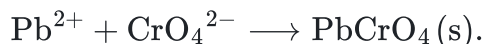
El hidróxido de bismuto(III) permanece en el precipitado en estas condiciones. Por tanto, al asignar la fracción soluble a **C** y el residuo a **D**, se obtiene

$$\boxed{C = \text{Pb}, \quad D = \text{Bi}}.$$

El ácido nítrico neutraliza el exceso de hidróxido y descompone el hidroxocomplejo de plomo:

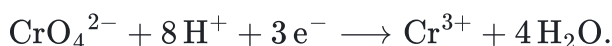


La adición de cromato de potasio precipita entonces cromato de plomo(II) amarillo:

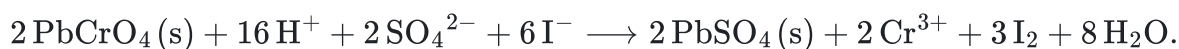


Determinación yodométrica del plomo

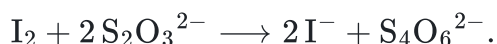
En disolución ácida, el cromo(VI) del cromato aislado oxida el yoduro a yodo y se reduce a cromo(III). Su semirreacción de reducción es



Incluyendo la precipitación del sulfato de plomo(II), la reacción global con ácido sulfúrico y yoduro es



El yodo liberado se valora con tiosulfato:



El almidón indica la desaparición del yodo en el punto final; no interviene en el cálculo estequiométrico.

Dos moles de cromato de plomo producen tres moles de yodo, que consumen seis moles de tiosulfato. En consecuencia,

$$n(\text{Pb}) = n(\text{PbCrO}_4) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{3}.$$

En esta valoración, un mol de tiosulfato corresponde a un equivalente redox, por lo que su disolución 0.1512 normal tiene una concentración de $0.1512 \text{ mol L}^{-1}$. Conservando cifras adicionales para evitar errores de redondeo,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.1512 \text{ mol L}^{-1})(18.46 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.791152 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Así,

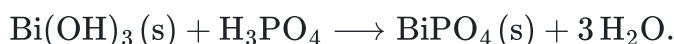
$$\begin{aligned}n(\text{Pb}) &= 9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol}, \\ m(\text{Pb}) &= (9.30384 \times 10^{-4} \text{ mol})(207.2 \text{ g mol}^{-1}) = 0.1927756 \text{ g},\end{aligned}$$

y

$$\boxed{w(\text{Pb}) = \frac{0.1927756}{1.2860} \times 100\% = 14.99\%}.$$

Determinación gravimétrica del bismuto

El precipitado de bismuto restante se convierte en fosfato de bismuto(III). El problema no especifica el reactivo que aporta el fosfato; una representación ajustada utilizando ácido fosfórico es



Cada mol de BiPO_4 contiene un mol de bismuto:

$$m(\text{Bi}) = 0.4675 \text{ g} \times \frac{208.98}{208.98 + 30.97 + 4(16.00)} = 0.3214284 \text{ g}.$$

Por consiguiente,

$$w(\text{Bi}) = \frac{0.3214284}{1.2860} \times 100\% = 24.99\%.$$

Las masas de los metales determinadas de forma independiente suman

$$0.2571748 + 0.5145479 + 0.1927756 + 0.3214284 = 1.2859267 \text{ g},$$

es decir, el 99.9943% de la masa de la muestra. Este resultado concuerda estrechamente con 1.2860 g; la composición es aproximadamente 20 : 40 : 15 : 25 en masa para el estaño, el cadmio, el plomo y el bismuto, respectivamente.

Nombres y SMILES de las especies moleculares e iónicas

La siguiente notación identifica las especies utilizadas anteriormente. Las flechas dativas representan la donación del ligando al metal; estos SMILES no especifican la geometría de coordinación tridimensional. El ion tetraamminocadmio(II) se representa convencionalmente con una disposición tetraédrica de sus cuatro ligandos de amoníaco. H^+ en medio acuoso denota un protón solvatado.

Especie y nombre	SMILES
HNO_3 , ácido nítrico	<chem>O[N+](=O)[O-]</chem>
H_2SO_4 , ácido sulfúrico	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
H_3PO_4 , ácido fosfórico	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
H_2O , agua	<chem>O</chem>
NO_2 , radical dióxido de nitrógeno	<chem>[O]N=O</chem>
NH_3 , amoníaco	<chem>N</chem>
H_2S , sulfuro de hidrógeno	<chem>S</chem>
I_2 , yodo	<chem>II</chem>
H^+ , ion hidrógeno	<chem>[H+]</chem>
OH^- , ion hidróxido	<chem>[OH-]</chem>
NH_4^+ , ion amonio	<chem>[NH4+]</chem>
NO_3^- , ion nitrato	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
Cd^{2+} , ion cadmio(II)	<chem>[Cd+2]</chem>
Pb^{2+} , ion plomo(II)	<chem>[Pb+2]</chem>
Bi^{3+} , ion bismuto(III)	<chem>[Bi+3]</chem>
Cr^{3+} , ion cromo(III)	<chem>[Cr+3]</chem>
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ion tetraamminocadmio(II)	<chem>[NH3]->[Cd+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
$[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, ion tetrahidroxoplumbato(II)	<chem>[OH-]->[Pb+2](<-[OH-])(<-[OH-])<-[OH-]</chem>
CrO_4^{2-} , ion cromato	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
SO_4^{2-} , ion sulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
I^- , ion yoduro	<chem>[I-]</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ion tiosulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, ion tetratiónato	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Los compuestos analíticos sólidos presentan estructuras extendidas en lugar de moléculas discretas. Los siguientes SMILES, cuyos componentes están separados por puntos, representan **unidades fórmula formales**, no sus redes cristalinas. En particular, el óxido de estaño(IV) hidratado no tiene un SMILES molecular único; su entrada representa la composición nominal $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sólido y nombre	SMILES formal de la unidad fórmula
H_2SnO_3 , ácido metaestánnico / óxido de estaño(IV) hidratado	[Sn+4] . [O-2] . [O-2] . O
SnO_2 , óxido de estaño(IV)	[Sn+4] . [O-2] . [O-2]
CdS , sulfuro de cadmio	[Cd+2] . [S-2]
$\text{Pb}(\text{OH})_2$, hidróxido de plomo(II)	[Pb+2] . [OH-] . [OH-]
$\text{Bi}(\text{OH})_3$, hidróxido de bismuto(III)	[Bi+3] . [OH-] . [OH-] . [OH-]
PbCrO_4 , cromato de plomo(II)	[Pb+2] . [O-] [Cr] (=O) (=O) [O-]
PbSO_4 , sulfato de plomo(II)	[Pb+2] . [O-] S (=O) (=O) [O-]
BiPO_4 , fosfato de bismuto(III)	[Bi+3] . [O-] P (=O) ([O-]) [O-]

El almidón es un indicador polimérico sin un SMILES molecular único.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Procesos químicos en cinco mezclas de reactivos (ecuaciones iónicas y orgánicas)

¿Qué procesos químicos pueden tener lugar al hacer reaccionar:

- sulfato de aluminio y amonio con agua de barita,
- cromato de potasio, cloruro ferroso y ácido sulfúrico,
- sosa calcinada e hidrogenosulfato de sodio,
- 4-bromoetilbenceno y cloro,
- alcohol n-propílico, fenol y ácido sulfúrico concentrado?

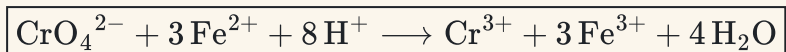
Escriba las ecuaciones iónicas de las reacciones que tienen lugar en disolución acuosa. Para las demás reacciones químicas, escriba las ecuaciones completas e indique el tipo de reacción. Indique las diferencias en las condiciones de reacción para aquellas reacciones que puedan dar lugar a la formación de distintas sustancias.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- a)** Precipitan sulfato de bario e hidróxido de aluminio, y se libera amoníaco. El exceso de hidróxido disuelve el hidróxido de aluminio en forma de tetrahidroxoaluminato.

- **b)** El cromato acidificado oxida el hierro(II) a hierro(III), mientras que el cromo(VI) se reduce a cromo(III):



- **c)** Un equivalente de ácido por ion carbonato da hidrogenocarbonato; dos dan dióxido de carbono y agua. El hidrogenosulfato se convierte en sulfato en ambos casos.
- **d)** La cloración con un catalizador ácido de Lewis en la oscuridad produce sustitución en el anillo aromático, preferentemente en posición orto respecto al grupo etilo. La cloración fotoquímica produce sustitución preferentemente en la posición bencílica, dando 1-bromo-4-(1-cloroetil)benceno racémico.
- **e)** Según la temperatura y las proporciones, los procesos posibles incluyen la formación de hidrogenosulfato de propilo, la deshidratación intermolecular para dar éteres, la eliminación para dar propeno y la sulfonación orto/para del fenol. Si el propeno generado permanece en contacto con el fenol y el ácido, la alquilación del anillo también puede dar orto- y para-isopropilfenol.

A continuación se proporcionan los nombres y los SMILES de las especies y de los productos orgánicos.

Solución

Los SMILES de las sales describen unidades fórmula iónicas; no describen redes cristalinas. La notación de los iones metálicos acuosos empleada a continuación omite el agua de coordinación. Algunas especies comunes son el agua, H_2O , O ; el ion hidrógeno, H^+ , $[\text{H}^+]$; y el ion hidróxido, OH^- , $[\text{OH}^-]$.

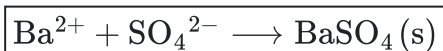
a) Sulfato de aluminio y amonio con agua de barita

El sulfato de aluminio y amonio tiene la fórmula salina $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. El agua de barita es una disolución acuosa de hidróxido de bario, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$.

Los iones que reaccionan son amonio, $[\text{NH}_4^+]$; aluminio(III), $[\text{Al}^{3+}]$; bario(II), $[\text{Ba}^{2+}]$; sulfato, $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$; e hidróxido.

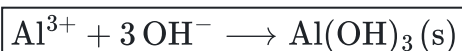
Deben considerarse tres procesos.

1. Precipitación del sulfato de bario



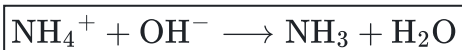
El sulfato de bario, $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$, es poco soluble.

2. Precipitación del hidróxido de aluminio



El hidróxido de aluminio, $[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{OH}^-]$, forma inicialmente un precipitado.

3. Conversión del amonio en amoníaco



El producto es amoníaco, N. El calentamiento suave facilita su desprendimiento de la disolución.

El hidróxido de aluminio es anfótero. Con un **exceso de hidróxido** suficiente, se disuelve:



El producto es tetrahidroxoaluminato, $[\text{Al}-(\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}]$, con una coordinación aproximadamente tetraédrica alrededor del aluminio. La ubicación de la carga formal en este SMILES no representa el estado de oxidación del aluminio, que sigue siendo +3.

Por tanto, el producto que contiene aluminio depende de la cantidad de agua de barita: un precipitado de hidróxido a alcalinidad intermedia y aluminato disuelto con un exceso suficiente de álcali. El sulfato de bario permanece precipitado.

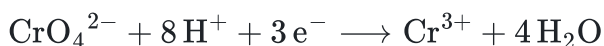
b) Cromato de potasio, cloruro ferroso y ácido sulfúrico

Los reactivos son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Cromato de potasio	K_2CrO_4	$[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$
Cloruro ferroso, o cloruro de hierro(II)	FeCl_2	$[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$

El ion cromato, $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, contiene cromo en estado de oxidación +6. Acepta tres electrones para formar el ion cromo(III), $[\text{Cr}+3]$. Cada ion hierro(II), $[\text{Fe}+2]$, pierde un electrón para formar el ion hierro(III), $[\text{Fe}+3]$.

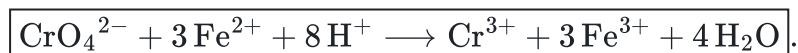
Las semirreacciones son



y

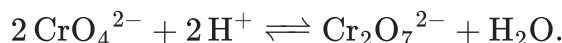


Al multiplicar la segunda por tres y sumar se obtiene



Esta es una **reacción de oxidación-reducción**. La proporción estequiométrica exacta requerida es de tres moles de hierro(II) por mol de cromato.

La acidificación también desplaza el equilibrio cromato-dicromato:



El ion dicromato tiene el SMILES $[\text{O}-][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$. Utilizando esta forma, la ecuación redox equivalente es



El ion potasio, $[\text{K}+]$, el ion cloruro, $[\text{Cl}-]$, y el sulfato son iones espectadores en la reacción redox principal. Una acidez suficiente también impide que los productos metálicos trivalentes precipiten en forma de hidróxidos.

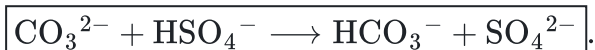
c) Sosa calcinada e hidrogenosulfato de sodio

«Sosa calcinada» significa carbonato de sodio anhidro, Na_2CO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$. El hidrogenosulfato de sodio es NaHSO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot \text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Los iones relevantes son carbonato, $[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$; hidrogenosulfato, $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$; y el ion espectador sodio, $[\text{Na}^+]$.

El hidrogenosulfato aporta un protón ácido por ion. El carbonato puede aceptar dos protones de forma sucesiva.

Con **un mol de hidrogenosulfato por mol de carbonato**, la reacción neta es



El producto que contiene carbono es el hidrogenocarbonato, también llamado bicarbonato, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$. Las temperaturas bajas favorecen su permanencia en disolución.

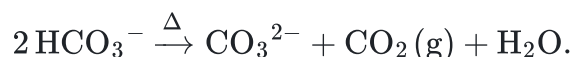
La adición de un segundo equivalente de ácido da



El dióxido de carbono tiene el SMILES $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. La ecuación global con dos equivalentes de ácido es



Estas son **reacciones ácido-base**, con desprendimiento de gas en la segunda etapa. Calentar y permitir que el dióxido de carbono escape también favorece su eliminación de las disoluciones que contienen bicarbonato:



d) 4-Bromoetilbenceno y cloro

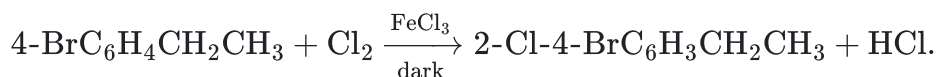
El sustrato se interpreta como **1-bromo-4-etilbenceno**, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$, CCc1ccc(Br)cc1.

El cloro es Cl_2 , ClCl. El cloruro de hidrógeno, HCl , [H]Cl, acompaña a cada sustitución.

Los productos orgánicos relevantes son:

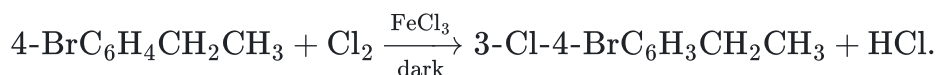
Producto	SMILES
4-Bromo-2-cloro-1-etilbenceno: cloro en posición orto respecto al etilo	<chem>CCc1c(Cl)cc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-2-cloro-4-etilbenceno: cloro en posición orto respecto al bromo	<chem>CCc1cc(Cl)c(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(1-cloroetil)benceno, el producto bencílico	<chem>C[C@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem> y <chem>C[C@@H](Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(2-cloroetil)benceno, el producto de sustitución en el extremo de la cadena	<chem>ClCCc1ccc(Br)cc1</chem>
1-Bromo-4-(1,1-dicloroetil)benceno	<chem>CC(Cl)(Cl)c1ccc(Br)cc1</chem>

Sustitución aromática. En la oscuridad, con un catalizador ácido de Lewis como el cloruro de hierro(III), FeCl_3 , $[\text{Fe}+3] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-] \cdot [\text{Cl}-]$, se produce una sustitución electrófila aromática:



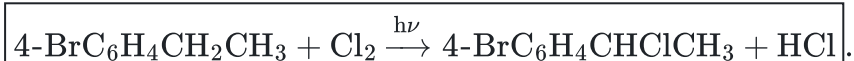
Aquí, las posiciones del anillo en la fórmula se numeran a partir del carbono unido al grupo etilo. El etilo es un grupo activante y orientador orto/para. Su posición para está ocupada, por lo que se favorecen las posiciones equivalentes 2 y 6.

El bromo es desactivante, pero también orientador orto/para. En consecuencia, es posible el otro producto distinto de monocloración del anillo:



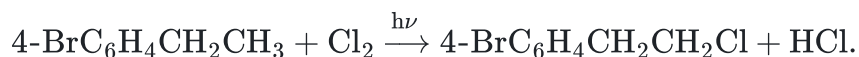
Normalmente se favorece el producto cuya formación dirige el etilo; el enunciado no determina una proporción exacta de isómeros.

Sustitución en la cadena lateral. Bajo irradiación, sin las condiciones de catálisis por un ácido de Lewis utilizadas para la cloración del anillo, se produce una reacción radicalaria en cadena preferentemente en el carbono bencílico:

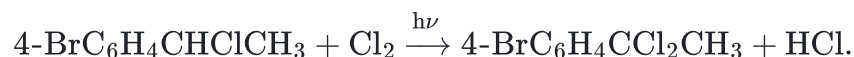


La abstracción de un hidrógeno bencílico está favorecida porque el radical resultante está estabilizado por resonancia. El producto tiene un carbono estereogénico. La formación a través de un radical plano en un entorno aquiral da el **par racémico** representado por los dos SMILES estereoquímicos anteriores.

La cloración radicalaria no es perfectamente selectiva; también puede producirse sustitución en el extremo de la cadena:



Con exceso de cloro o irradiación prolongada, es posible una sustitución adicional en la cadena lateral, por ejemplo



Por tanto, la elección entre la luz y la catálisis por un ácido de Lewis determina el lugar principal de reacción, mientras que la exposición al cloro controla el grado de sustitución.

e) Alcohol n-propílico, fenol y ácido sulfúrico concentrado

Los materiales orgánicos de partida son propan-1-ol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ccco, y fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Oc1ccccc1.

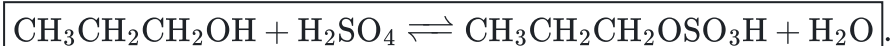
Las estructuras de los productos principales que se consideran a continuación son:

Producto	SMILES
Hidrogenosulfato de propilo	CCCOS(=O)(=O)O
Éter di-n-propílico, o 1-propoxipropano	CCCOCC
Éter n-propil fenílico, o propoxibenceno	CCCOc1ccccc1
Propeno	C=CC
Ácido 2-hidroxibencenosulfónico	Oc1ccccc1S(=O)(=O)O
Ácido 4-hidroxibencenosulfónico	Oc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1

Producto	SMILES
2-Isopropilfenol	<chem>CC(C)c1ccccc1O</chem>
4-Isopropilfenol	<chem>CC(C)c1ccc(O)cc1</chem>

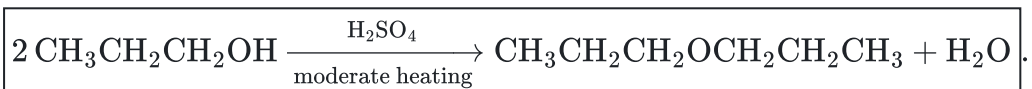
El ácido sulfúrico concentrado puede actuar como catalizador ácido, reactivo deshidratante y reactivo sulfonante. En consecuencia, la mezcla no da un único producto independiente de las condiciones.

Formación de un éster del ácido sulfúrico. A temperatura relativamente baja, la reacción del alcohol con ácido sulfúrico concentrado puede dar hidrogenosulfato de propilo:

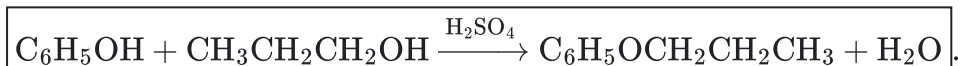


Esta es una **esterificación**. Un bajo contenido de agua favorece el éster; la dilución favorece su hidrólisis.

Deshidratación intermolecular: formación de éteres. Con exceso de alcohol primario y calentamiento moderado bajo catálisis ácida, dos moléculas de alcohol pueden formar éter di-n-propílico:

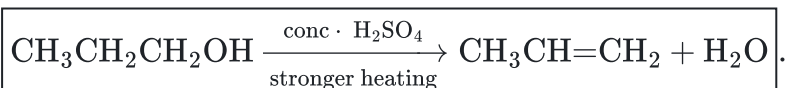


La deshidratación intermolecular en la que participa el fenol puede dar, asimismo, el éter mixto:



Esta es una **eterificación**, que implica una sustitución en el carbono primario del grupo propilo. El oxígeno del fenol se une a ese carbono; se conserva el enlace entre el carbono aromático y el oxígeno. En la mezcla de los tres reactivos, la existencia de reacciones competitivas significa que esta ecuación no implica la formación selectiva de un éter mixto puro.

Deshidratación intramolecular: formación de alquenos. Un calentamiento más intenso, especialmente con retirada del producto gaseoso, favorece la eliminación:

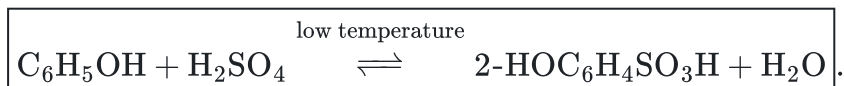


Esta es una **reacción de eliminación**. El propeno no presenta estereoisómeros *E/Z* porque uno de los carbonos del doble enlace tiene dos hidrógenos.

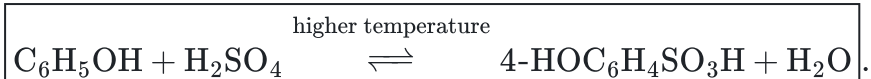
La distinción entre la formación de éteres y la de alquenos depende de la temperatura, la proporción ácido/alcohol y la retirada de los productos; no existe un límite de temperatura nítido y universal.

Sulfonación del fenol. El grupo hidroxilo activa fuertemente el anillo aromático y dirige la sustitución electrófila hacia las posiciones orto y para.

A baja temperatura, convencionalmente alrededor de 20 °C, se favorece la sulfonación en posición orto:

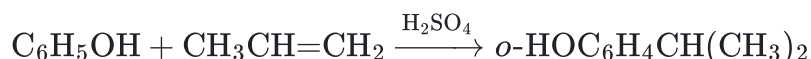


Al calentar, convencionalmente alrededor de 100 °C, pasa a favorecerse el producto para:

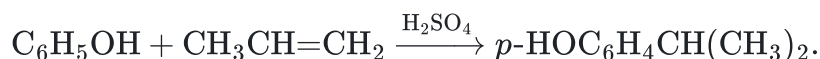


Ambas reacciones son **sustituciones electrófilas aromáticas**. La sulfonación es reversible; el calentamiento permite que la distribución de productos evolucione hacia el isómero para, con menor impedimento estérico. Estas temperaturas indican regímenes de reacción aproximados, no límites que den lugar exclusivamente a un producto.

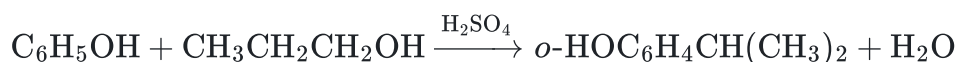
Posible alquilación del anillo cuando se retiene el propeno. Si el propeno formado por deshidratación permanece en contacto con el fenol y el ácido, puede actuar como reactivo alquilante. La activación ácida favorece la unión a través del carbono secundario, dando sustituyentes isopropilo:



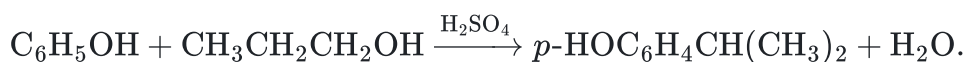
y



Estas son **sustituciones electrófilas aromáticas**. Al combinar la deshidratación del alcohol con cualquiera de las alquilaciones se obtiene la ecuación neta completa correspondiente:



o



La retirada del propeno favorece su aislamiento; retenerlo junto con el fenol permite esta reacción adicional.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Fórmula de un compuesto X de nitrógeno e hidrógeno a partir de su descomposición térmica

El compuesto **X** contiene nitrógeno e hidrógeno. Al calentar intensamente 3.2 g de **X**, este se descompone sin formar un residuo sólido. La mezcla de gases resultante es absorbida parcialmente por ácido sulfúrico (el volumen de la mezcla gaseosa se redujo en un factor de 2.8). El gas no absorbido, que es una mezcla de hidrógeno y nitrógeno, ocupa en condiciones normales un volumen de 1.4 dm³ y tiene una densidad de 0.786 g dm⁻³.

Determine la fórmula del compuesto **X**.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **Problema 4:** La hidrazina, N_2H_4 , de estructura $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ y SMILES NN, concuerda con todos los valores **si la descomposición es incompleta**: nominalmente, se descompone el 87.5%, mientras que el vapor de hidrazina restante se absorbe junto con el amoníaco. La descomposición completa únicamente en amoníaco, nitrógeno e hidrógeno es incompatible con los datos del enunciado.

Solución

Composición del gas no absorbido.

Se utilizan el volumen molar de un gas en condiciones normales, $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, y las masas molares $M(\text{H}_2) = 2$, $M(\text{N}_2) = 28 \text{ g mol}^{-1}$. El hidrógeno tiene el SMILES [H][H]; el nitrógeno tiene el SMILES N#N.

La cantidad de sustancia y la masa molar media del gas no absorbido son

$$n_{\text{remaining}} = \frac{1.4}{22.4} = 0.0625 \text{ mol},$$

$$\overline{M} = \rho V_m = 0.786(22.4) = 17.6064 \text{ g mol}^{-1}.$$

Si y es su fracción molar de nitrógeno,

$$28y + 2(1 - y) = 17.6064, \quad y = 0.60025 \approx 0.600.$$

Por tanto, con la precisión pertinente en este caso,

$$n(\text{N}_2) = 0.0375 \text{ mol}, \quad n(\text{H}_2) = 0.0250 \text{ mol}.$$

¿Qué absorbe el ácido sulfúrico?

La reducción de volumen da

$$n_{\text{absorbed}} = (2.8 - 1)(0.0625) = 0.1125 \text{ mol}.$$

La masa del gas restante es

$$m_{\text{remaining}} = 1.4(0.786) = 1.1004 \text{ g},$$

por lo que la masa del material absorbido debe ser

$$m_{\text{absorbed}} = 3.2 - 1.1004 = 2.0996 \text{ g}.$$

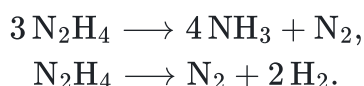
El amoníaco, NH_3 , de SMILES N, es el producto básico de descomposición esperado. Sin embargo, atribuir **todo** el gas absorbido al amoníaco daría

$$m_{\text{products}} = 1.1004 + (0.1125)(17) = 3.0129 \text{ g},$$

lo cual no coincide con los 3.2 g indicados. En consecuencia, esa interpretación convencional de descomposición completa no satisface todos los datos.

Una interpretación coherente basada en la hidrazina.

La hidrazina puede dar amoníaco, nitrógeno e hidrógeno mediante las reacciones globales ajustadas



Los 0.0250 mol de hidrógeno observados corresponden a

$$n_{\text{segunda reacción}}(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{0.0250}{2} = 0.0125 \text{ mol.}$$

Esto también produce 0.0125 mol de nitrógeno. Los otros

$$0.0375 - 0.0125 = 0.0250 \text{ mol}$$

de nitrógeno pueden proceder de la primera reacción, que consume 0.0750 mol de hidrazina y produce 0.100 mol de amoníaco.

Por tanto,

$$n_{\text{decomposed}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 + 0.0750 = 0.0875 \text{ mol.}$$

La muestra original contiene

$$n_0(\text{N}_2\text{H}_4) = \frac{3.2}{32} = 0.100 \text{ mol,}$$

por lo que quedan

$$n_{\text{unchanged}}(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.0125 \text{ mol}$$

o 0.400 g.

Si esta hidrazina sin descomponer está presente en forma de vapor antes de la absorción, todos los valores concuerdan:

$$n_{\text{absorbed}} = n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.100 + 0.0125 = 0.1125 \text{ mol,}$$

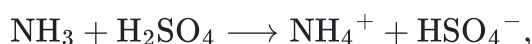
$$m_{\text{absorbed}} = (0.100)(17) + (0.0125)(32) = 2.10 \text{ g,}$$

$$\frac{n_{\text{before}}}{n_{\text{after}}} = \frac{0.100 + 0.0125 + 0.0375 + 0.0250}{0.0375 + 0.0250} = 2.8.$$

La densidad prevista del gas residual también es correcta:

$$\rho = \frac{(0.0375)(28) + (0.0250)(2)}{1.4} = 0.7857 \text{ g dm}^{-3} \approx 0.786 \text{ g dm}^{-3}.$$

Tanto el amoníaco como la hidrazina son absorbidos por el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , de SMILES $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, mediante protonación:



Los iones son amonio $[\text{NH}_4^+]$, hidrazinio $[\text{N}_2\text{H}_5^+]$ e hidrogenosulfato $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Así, la hidrazina proporciona una concordancia numérica exacta, con una fracción descompuesta de

$$\frac{0.0875}{0.100} = 0.875.$$

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Estructura de un derivado del benceno C₉H₁₂ a partir de sus productos de bromación

El derivado del benceno **X** tiene la fórmula empírica C₉H₁₂. Su bromación en presencia de luz da lugar a la formación de dos derivados monobromados con rendimientos aproximadamente iguales. La bromación en la oscuridad en presencia de hierro también da dos derivados monobromados. Si la reacción se lleva a un grado de bromación mayor, puede producirse la formación de cuatro derivados dibromados.

Proponga la estructura del compuesto **X** y de los productos de bromación. Escriba los esquemas de las reacciones.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

El problema no tiene apartados numerados.

- **Compuesto X: 4-etiltolueno (1-etil-4-metilbenceno)**, Cc1ccc(CC)cc1.
- **Bromación en presencia de luz:** los dos productos de bromación de las cadenas laterales L_1 y L_2 que se indican a continuación, con rendimientos aproximadamente iguales. L_2 es racémico.
- **Bromación en la oscuridad con hierro:** los dos productos de monobromación del anillo M_2 y M_3 .
- **Bromación adicional en la oscuridad con hierro:** los cuatro productos de dibromación del anillo D_{23} , D_{25} , D_{26} y D_{35} .

Para todas las etiquetas de los productos de bromación del anillo, mantenga el grupo metilo original en la posición **1** del anillo y el grupo etilo en la posición **4**.

Etiqueta	Nombre del producto	SMILES
L_1	1-(Bromometil)-4-etilbenceno	<chem>CCc1ccc(CBr)cc1</chem>
L_2	1-(1-Bromoetil)-4-metilbenceno racémico	<chem>C[C@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> y <chem>C[C@@H](Br)c1ccc(C)cc1</chem> , en cantidades iguales
M_2	2-Bromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1</chem>
M_3	3-Bromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{23}	2,3-Dibromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1c(Br)c(Br)c(CC)cc1</chem>
D_{25}	2,5-Dibromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)c(Br)c1</chem>
D_{26}	2,6-Dibromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1c(Br)cc(CC)cc1Br</chem>
D_{35}	3,5-Dibromo-4-etiltolueno	<chem>Cc1cc(Br)c(CC)c(Br)c1</chem>

Solución

Identificación de X.

El grado de insaturación es

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 12}{2} = 4.$$

El anillo de benceno da cuenta de los cuatro grados de insaturación. Por tanto, los tres carbonos externos al anillo pertenecen a sustituyentes alquilo saturados y acíclicos. Pueden formar un grupo propilo, un grupo etilo y un grupo metilo, o tres grupos metilo.

Las estructuras posibles y sus números de productos de monobromación del anillo constitucionalmente distintos son:

Candidato	SMILES	Productos de monobromación del anillo
Propilbenceno	<chem>CCCc1ccccc1</chem>	3
Isopropilbenceno (cumeno)	<chem>CC(C)c1ccccc1</chem>	3
2-Etiltolueno	<chem>Cc1ccccc1CC</chem>	4
3-Etiltolueno	<chem>Cc1cc(CC)ccc1</chem>	4
4-Etiltolueno	<chem>Cc1ccc(CC)cc1</chem>	2
1,2,3-Trimetilbenceno	<chem>Cc1c(C)c(C)ccc1</chem>	2
1,2,4-Trimetilbenceno	<chem>Cc1c(C)cc(C)cc1</chem>	3
1,3,5-Trimetilbenceno	<chem>Cc1cc(C)cc(C)c1</chem>	1

Estos recuentos se deducen de la equivalencia de las posiciones del anillo bajo las operaciones de simetría molecular. En particular, los grupos etilo y metilo son diferentes, por lo que una operación de simetría no puede intercambiarlos.

La observación de dos productos de monobromación del anillo deja como candidatos al **4-etiltolueno** y al **1,2,3-trimetilbenceno**.

En el 1,2,3-trimetilbenceno, las posiciones disponibles del anillo son 4, 5 y 6, siendo 4 y 6 equivalentes. Por tanto, la introducción de dos átomos de bromo da únicamente dos disposiciones:

$$\{4, 5\} \equiv \{5, 6\}, \quad \{4, 6\}.$$

No puede dar cuenta de cuatro productos de dibromación del anillo.

En el 4-etiltolueno, las cuatro posiciones disponibles dan cuatro disposiciones dibromadas distintas, como se demuestra a continuación. Por tanto,

$$X = \text{4-etiltolueno.}$$

Bromación en presencia de luz.

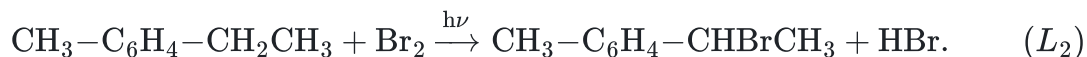
En las condiciones de bromación bencílica selectiva que se suponen en el problema, la luz promueve la sustitución radicalaria en un carbono unido directamente al anillo aromático. X tiene dos sitios bencílicos diferentes:

- el carbono de su grupo metilo;
- el carbono metilénico de su grupo etilo.

Las dos reacciones ajustadas son



y



Las dos cadenas laterales permanecen en posición **para** entre sí en ambas ecuaciones.

Aquí, el bromo molecular es BrBr y el bromuro de hidrógeno es HBr .

En L_2 , el carbono que lleva el bromo tiene cuatro sustituyentes diferentes y es estereogénico. La bromación en condiciones aquirales da cantidades iguales de sus dos enantiómeros, cuyos SMILES aparecen en la tabla de respuestas. Constituyen **un único producto constitucional**, de modo que la reacción en presencia de luz da en total dos derivados monobromados constitucionalmente distintos.

Los rendimientos aproximadamente iguales de L_1 y L_2 son información experimental proporcionada; su proporción no puede calcularse únicamente a partir de la simetría.

Monobromación en la oscuridad con hierro.

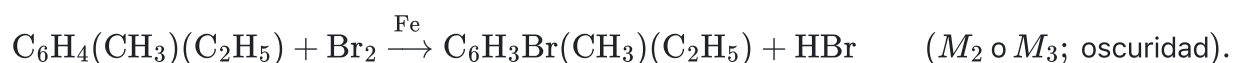
Con hierro, $[\text{Fe}]$, la bromación en la oscuridad transcurre mediante sustitución electrófila aromática.

Al numerar el anillo con el metilo en C1 y el etilo en C4, la reflexión a través de estas dos posiciones da

$$2 \longleftrightarrow 6, \quad 3 \longleftrightarrow 5.$$

En consecuencia, la bromación en C2 o C6 da M_2 , mientras que la bromación en C3 o C5 da M_3 .

La siguiente ecuación ajustada se aplica por separado a cada producto, con el bromo en la posición especificada en la tabla de respuestas:



Bromación adicional: los cuatro derivados dibromados.

Ahora deben sustituirse dos hidrógenos del anillo entre las posiciones 2, 3, 5, 6. Inicialmente hay

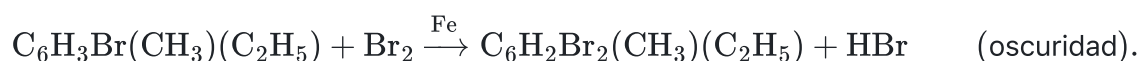
$$\binom{4}{2} = 6$$

pares, pero la reflexión hace que dos pares de disposiciones sean equivalentes:

Producto distinto	Elecciones equivalentes de las posiciones bromadas
D_{23}	$\{2, 3\} \equiv \{5, 6\}$
D_{25}	$\{2, 5\} \equiv \{3, 6\}$
D_{26}	$\{2, 6\}$
D_{35}	$\{3, 5\}$

Por tanto, hay exactamente **cuatro productos de dibromación del anillo constitucionalmente distintos**.

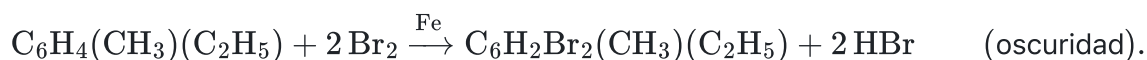
Cada sustitución adicional obedece a



Las vías posibles son:

- A partir de M_2 , la sustitución en C3, C5 o C6 da D_{23} , D_{25} o D_{26} , respectivamente.
- A partir de M_3 , la sustitución en C2, C5 o C6 da D_{23} , D_{35} o D_{25} , respectivamente.

La reacción global ajustada, que se aplica por separado a cada uno de los cuatro isómeros dibromados, es



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Identificación de un metal M disuelto en ácido nítrico diluido

Se trataron 130 g de un metal desconocido M con un exceso de ácido nítrico diluido. Se añadió un exceso de disolución alcalina caliente a la disolución resultante y se desprendieron 1.12 dm³ de un gas (en condiciones normales).

¿Qué metal M se disolvió en la disolución de ácido nítrico?

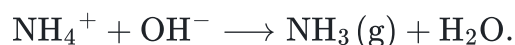
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **Problema 6:** Los datos impresos **no permiten una identificación única**. El zinc, Zn, es una respuesta prevista plausible si donde dice «130 g» debería decir «13.0 g», o si donde dice «1.12 dm³» debería decir «11.2 dm³», bajo la suposición habitual de que el amonio es el único producto de reducción del nitrato.

Solución

El gas esperado es **amoníaco**, NH₃, SMILES N. Durante la disolución, el metal puede reducir el ácido nítrico, HNO₃, SMILES O=[N+]([O-])O, a **iones amonio**, NH₄⁺, SMILES [NH4+]. El álcali caliente libera entonces amoníaco:



Aquí, OH⁻ es el ion hidróxido, SMILES [OH-], y H₂O es agua, SMILES O.

Utilizando el volumen molar estándar de un gas en condiciones normales,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1.12 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol}.$$

Por tanto, la disolución contenía 0.0500 mol de iones amonio.

La reducción del nitrato a amonio requiere ocho electrones por átomo de nitrógeno:



El ion nitrato tiene el SMILES [O-][N+](=O)[O-]; el ion hidrógeno tiene el SMILES [H+].

Si el amonio es el único producto de reducción del nitrato, el metal aportó

$$n(e^-) = 8(0.0500) = 0.400 \text{ mol.}$$

Sean z el estado de oxidación del metal en la disolución resultante y M_m su masa molar. Entonces

$$z \frac{130 \text{ g}}{M_m} = 0.400 \text{ mol,}$$

por lo que

$$\boxed{M_m = 325z \text{ g mol}^{-1}}.$$

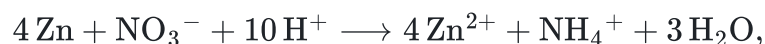
Incluso $z = 1$ exige una masa molar de 325 g mol^{-1} ; $z = 2$ exige 650 g mol^{-1} . **Ningún metal conocido concuerda con este resultado.**

Si durante la disolución se formaron otros productos de reducción del nitrato, el amoníaco medido solo representa una parte de los electrones transferidos. Al no indicarse las cantidades de esos productos, no es posible determinar la masa molar del metal.

Con la corrección plausible de **13.0 g**, el cálculo da, en cambio,

$$M_m = 32.5z \text{ g mol}^{-1}.$$

Tomando $z = 2$, se obtiene 65.0 g mol^{-1} , lo que identifica al **zinc**. Su ecuación de disolución ajustada, escrita en forma iónica, es



donde el ion zinc(II) tiene el SMILES [zn+2]. Por consiguiente,

$$n(\text{NH}_3) = \frac{1}{4} n(\text{Zn}) = \frac{1}{4} \frac{13.0 \text{ g}}{65.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0500 \text{ mol,}$$

lo que da los 1.12 dm^3 indicados. Con **130 g** de zinc, el mismo modelo predice **11.2 dm³**.

La solución se comprobó con la solución oficial.