

IChO 1980

Problemas teóricos y soluciones · Linz, Austria · 6 problemas teóricos con soluciones completas

eulersolve.org/icho/1980/

Problema 1: Fotodisociación del cloro y rendimiento cuántico de la reacción $\text{H}_2\text{-Cl}_2$

La disociación del cloro (molecular) es un proceso endotérmico, $\Delta H = 243.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

La disociación también puede lograrse por efecto de la luz.

1.1 ¿A qué longitud de onda cabe esperar que la luz provoque la disociación?

1.2 ¿Puede obtenerse también este efecto con luz cuya longitud de onda sea menor o mayor que la longitud de onda crítica calculada?

1.3 ¿Cuál es la energía del fotón con la longitud de onda crítica?

Cuando sobre una mezcla de cloro e hidrógeno gaseosos incide luz capaz de provocar la disociación del cloro, se forma cloruro de hidrógeno. La mezcla se irradia con una lámpara UV de mercurio ($\lambda = 253.6 \text{ nm}$). La lámpara consume una potencia de 10 W. La mezcla gaseosa (en un recipiente de 10 litros) absorbe el 2 % de la energía suministrada. En 2.5 segundos de irradiación se forman 65 milimoles de HCl .

1.4 ¿Cuál es el rendimiento cuántico (= el número de moléculas de producto por fotón absorbido)?

1.5 ¿Cómo puede explicarse (cualitativamente) el valor obtenido? Describa el mecanismo de reacción.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- 1.1** La longitud de onda crítica es $\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}$, la longitud de onda máxima permitida por el requisito de energía de disociación.
- 1.2** Las longitudes de onda más cortas pueden provocar la disociación si se absorbe la luz. Las longitudes de onda más largas no pueden aportar energía suficiente para la disociación por un solo fotón.
- 1.3** $E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}$ por fotón.
- 1.4** $\Phi \approx 6.1 \times 10^4$ moléculas de cloruro de hidrógeno ($[\text{H}]\text{Cl}$) por fotón absorbido.

- **1.5** La reacción transcurre mediante un mecanismo radicalario en cadena. La fotodisociación inicia cadenas cuya propagación produce repetidamente cloruro de hidrógeno y regenera los radicales portadores de la cadena. La recombinación de radicales termina las cadenas.

Solución

Se utilizan las constantes estándar

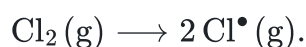
$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Las especies químicas utilizadas a continuación son:

Nombre	Fórmula	SMILES
Cloro molecular	Cl ₂	ClCl
Hidrógeno molecular	H ₂	[H][H]
Cloruro de hidrógeno	HCl	[H]Cl
Átomo de cloro (radical cloro)	Cl•	[Cl]
Átomo de hidrógeno (radical hidrógeno)	H•	[H]

1.1 — Longitud de onda crítica

La disociación es



Tomando la entalpía molar de disociación dada como la energía de disociación necesaria, un fotón absorbido debe aportar al menos

$$E_{\text{diss}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Como un fotón tiene una energía $E = hc/\lambda$, el umbral satisface

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{crit}}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Por tanto,

$$\lambda_{\text{crit}} = \frac{N_A hc}{\Delta H} = \frac{N_A hc}{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 4.91078 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Así,

$$\boxed{\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}}.$$

1.2 — Longitudes de onda más cortas y más largas

La energía del fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda:

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

En consecuencia:

- Para $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$, un fotón tiene una energía superior a la energía mínima de disociación. La disociación es energéticamente posible, siempre que el fotón se absorba en una transición adecuada.
- Para $\lambda > \lambda_{\text{crit}}$, un fotón tiene una energía insuficiente. No puede disociar la molécula mediante el proceso de un solo fotón considerado aquí.

1.3 — Energía de un fotón de longitud de onda crítica

$$E_{\text{crit}} = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Por consiguiente,

$$E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

1.4 — Rendimiento cuántico

La energía absorbida durante la irradiación es

$$Q_{\text{abs}} = 0.02Pt = 0.02(10 \text{ J s}^{-1})(2.5 \text{ s}) = 0.50 \text{ J}.$$

A la longitud de onda de la lámpara, la energía por fotón es

$$E_{\text{UV}} = \frac{hc}{253.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.833 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

El número de fotones absorbidos es, por tanto,

$$N_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{abs}}}{E_{\text{UV}}} = \frac{0.50}{7.833 \times 10^{-19}} = 6.383 \times 10^{17}.$$

El número de moléculas de cloruro de hidrógeno formadas es

$$N_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}N_A = (65 \times 10^{-3} \text{ mol})N_A = 3.914 \times 10^{22}.$$

Utilizando la definición del enunciado,

$$\Phi = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{3.914 \times 10^{22}}{6.383 \times 10^{17}} = 6.132 \times 10^4.$$

Así,

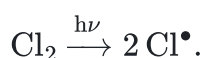
$$\Phi \approx 6.1 \times 10^4 \text{ moléculas de cloruro de hidrógeno por fotón absorbido}.$$

El volumen del recipiente no es necesario porque el cálculo utiliza la energía total absorbida y la cantidad total de producto.

1.5 — Explicación y mecanismo de reacción

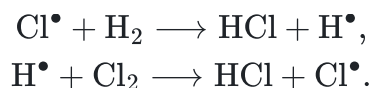
El rendimiento cuántico tan elevado muestra que un fotón absorbido da lugar a muchas reacciones de formación de producto a través de una cadena radicalaria.

Iniciación:



La luz provoca la ruptura homolítica del enlace cloro-cloro: cada átomo de cloro recibe uno de los electrones del enlace.

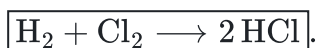
Propagación:



Primero, un radical cloro abstrae un átomo de hidrógeno del hidrógeno molecular. A continuación, el radical hidrógeno resultante abstrae un átomo de cloro del cloro molecular.

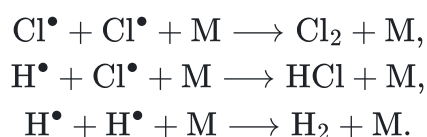
En cada abstracción, el electrón desapareado del radical que ataca y un electrón del enlace que se rompe forman el nuevo enlace; el otro electrón del enlace permanece en el átomo que se libera como radical. Estos movimientos de electrones no se representan mediante los SMILES.

Al sumar las dos etapas de propagación se obtiene



El radical cloro se regenera, por lo que este ciclo puede repetirse muchas veces sin otro fotón.

Terminación: los radicales se eliminan por recombinación, por ejemplo,



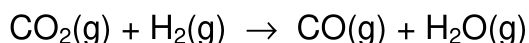
Aquí, M representa un tercer cuerpo que participa en la colisión y se lleva el exceso de energía. Los radicales también pueden perderse en las paredes del recipiente.

Como la propagación se produce muchas veces antes de la terminación, pueden formarse aproximadamente 6.1×10^4 moléculas de cloruro de hidrógeno por fotón absorbido. El fotón inicia la cadena; la reacción química global exotérmica aporta la energía liberada durante su continuación.

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: Equilibrio del gas de agua

La reacción gaseosa homogénea



se denomina reacción del gas de agua.

Cuestiones:

2.1 Calcule la energía de Gibbs de reacción, ΔG_{1000}^0 , para la reacción del gas de agua a 1000 K a partir de la entalpía de reacción:

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

y la entropía de reacción:

$$\Delta S_{1000}^0 = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.2 ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio K_p de la reacción del gas de agua a 1000 K?

2.3 ¿Cuáles son los valores de las constantes de equilibrio K_x y K_c (x : fracción molar, c : concentración en mol dm^{-3}) a la misma temperatura (1000 K)? (Nota: El gas se comporta idealmente.)

2.4 Una mezcla de gases que contiene un 35 % en volumen de H_2 , un 45 % en volumen de CO y un 20 % en volumen de vapor de H_2O se calienta a 1000 K. ¿Cuál es la composición de la mezcla una vez establecido el equilibrio del gas de agua?

2.5 Calcule el valor de la entalpía de reacción, ΔH_{1400}^0 , a 1400 K a partir del valor de la entalpía de reacción, ΔH_{1000}^0 , y de los valores de la capacidad calorífica molar, c_p^0 , (válidos en el intervalo de temperaturas de 1000 K a 1400 K)

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}_2) = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2) = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}) = 28.34 + 4.14 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2\text{O}) = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(Se cumple que $\int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1(b - a) + 0.5c_2(b^2 - a^2)$)

2.6 A partir de los resultados anteriores sobre ΔH^0 , ¿qué puede decir acerca del desplazamiento del equilibrio del gas de agua al aumentar la temperatura?

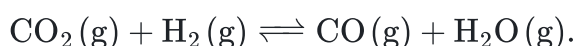
Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **2.1:** $\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $K_p = 0.703$ a 1000 K.
- **2.3:** $K_x = K_c = K_p = 0.703$, todas adimensionales.
- **2.4:** La composición de equilibrio en volumen es aproximadamente **45.4% de hidrógeno** ($[\text{H}][\text{H}]$), **34.6% de monóxido de carbono** ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$), **9.6% de vapor de agua** (O) y **10.4% de dióxido de carbono** ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$).
- **2.5:** $\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** El aumento de la temperatura desplaza el equilibrio hacia los productos de la reacción indicada, CO y H_2O ; la constante de equilibrio aumenta.

Solución

La reacción ajustada, con todas las especies en estado gaseoso, es



Las magnitudes de reacción que se presentan a continuación se refieren a un mol de reacción tal como está escrita.

2.1 — Energía de Gibbs de reacción

Utilizando

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

obtenemos

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^0 &= 35040 \text{ J mol}^{-1} - (1000 \text{ K})(32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 2930 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Por tanto,

$$\boxed{\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Constante de equilibrio en función de las presiones

Para gases ideales, la constante de equilibrio adimensional es

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^0)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0)}{(p_{\text{CO}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)} = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}.$$

La energía de Gibbs estándar de reacción satisface

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Utilizando $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\ln K_p = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.35242,$$

y, por consiguiente,

$$\boxed{K_p = e^{-0.35242} = 0.70299 \approx 0.703}.$$

2.3 — Constantes de equilibrio en función de las fracciones molares y de las concentraciones

La variación estequiométrica de la cantidad total de gas es

$$\Delta \nu_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

Puesto que $p_i = x_i P$,

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}}P)(x_{\text{H}_2\text{O}}P)}{(x_{\text{CO}_2}P)(x_{\text{H}_2}P)} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_x.$$

Del mismo modo, la relación de los gases ideales $p_i = c_i RT$, con unidades coherentes, da

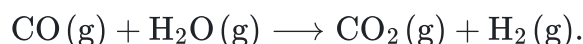
$$K_p = \frac{(c_{\text{CO}}RT)(c_{\text{H}_2\text{O}}RT)}{(c_{\text{CO}_2}RT)(c_{\text{H}_2}RT)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

Todas las unidades de presión y concentración se cancelan porque $\Delta \nu_{\text{gas}} = 0$. Por tanto,

$$\boxed{K_x = K_c = K_p = 0.703}.$$

2.4 — Composición de equilibrio

Para los gases ideales, las fracciones volumétricas son iguales a las fracciones molares. Inicialmente no hay dióxido de carbono, por lo que la reacción transcurre en sentido inverso:



La cantidad total de gas permanece constante. Sea z la fracción molar de dióxido de carbono en el equilibrio. La estequiometría da entonces:

Gas	Fracción molar inicial	Fracción molar en el equilibrio
CO ₂	0	z
H ₂	0.35	$0.35 + z$
CO	0.45	$0.45 - z$
H ₂ O	0.20	$0.20 - z$

El intervalo físicamente admisible es $0 < z < 0.20$. Sustituyendo en la expresión de equilibrio para la reacción tal como se escribió originalmente,

$$K_x = \frac{(0.45 - z)(0.20 - z)}{z(0.35 + z)} = 0.7029865.$$

Al desarrollar se obtiene

$$(1 - K_x)z^2 - (0.65 + 0.35K_x)z + 0.0900 = 0,$$

o bien

$$0.2970135z^2 - 0.8960453z + 0.0900 = 0.$$

Las raíces son aproximadamente 0.1040285 y 2.91282. Solo la primera satisface los límites físicos:

$$z = 0.1040285.$$

Así, la composición de equilibrio es:

Gas	Porcentaje en volumen en el equilibrio
Hidrógeno, H ₂	45.4%
Monóxido de carbono, CO	34.6%
Vapor de agua, H ₂ O	9.6%
Dióxido de carbono, CO ₂	10.4%

Estos porcentajes suman 100.0%. Utilizando las fracciones molares sin redondear también se reproduce $K_x = 0.7029865$.

2.5 — Entalpía de reacción a 1400 K

La ley de Kirchhoff da

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000}^0 + \int_{1000 \text{ K}}^{1400 \text{ K}} \Delta c_p^0(T) dT,$$

donde

$$\Delta c_p^0 = c_p^0(\text{CO}) + c_p^0(\text{H}_2\text{O}) - c_p^0(\text{CO}_2) - c_p^0(\text{H}_2).$$

El coeficiente constante es

$$28.34 + 30.09 - 42.31 - 27.40 = -11.28,$$

y el coeficiente de T es

$$(4.14 + 10.67 - 10.09 - 3.20) \times 10^{-3} = 1.52 \times 10^{-3}.$$

Por tanto,

$$\Delta c_p^0(T) = -11.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + (1.52 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2})T.$$

Introduciendo los valores numéricos de las temperaturas en kelvin,

$$\begin{aligned}\Delta H_{1400}^0 - \Delta H_{1000}^0 &= \left[-11.28(1400 - 1000) + \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2}(1400^2 - 1000^2) \right] \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-4512 + 729.6) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -3782.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

En consecuencia,

$$\Delta H_{1400}^0 = 35040 - 3782.4 = 31257.6 \text{ J mol}^{-1},$$

por lo que

$$\boxed{\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.6 — Efecto del aumento de la temperatura

La reacción directa es endotérmica a ambas temperaturas:

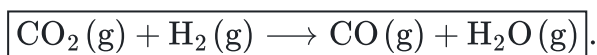
$$\Delta H_{1000}^0 = +35.040 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Además, $\Delta c_p^0 < 0$ en todo el intervalo de 1000–1400 K, por lo que la entalpía de reacción disminuye continuamente entre estos valores positivos y permanece positiva en todo ese intervalo.

Por tanto, la ecuación de van 't Hoff da

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} > 0.$$

El aumento de la temperatura incrementa K_p y favorece la reacción directa endotérmica:



El equilibrio se desplaza hacia el monóxido de carbono y el vapor de agua.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 3: Química de los iones, estequiometría, reacciones redox: identificación de un compuesto cristalino blanco A

(Química de los iones, estequiometría, reacciones redox)

Un compuesto sólido cristalino blanco **A** presenta las siguientes reacciones:

- 1) La llama de un mechero Bunsen adquiere una coloración amarilla intensa.
- 2) Una disolución acuosa de **A** es neutra. La adición gota a gota de ácido sulfuroso (una disolución de SO_2) da lugar a una disolución de color pardo intenso que se decolora en presencia de un exceso de ácido sulfuroso.
- 3) Si se añade una disolución de AgNO_3 a la disolución decolorada obtenida en 2) y acidificada con HNO_3 , se obtiene un precipitado amarillo que es insoluble al añadir NH_3 , pero que puede disolverse fácilmente añadiendo CN^- o $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

4) Si se trata una disolución acuosa de **A** con KI y H_2SO_4 diluido, se forma una disolución de color pardo intenso que puede decolorarse mediante la adición de ácido sulfuroso o de una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5) Se disuelven 0.1000 g de **A** en agua y, a continuación, se añaden 0.5 g de KI y unos pocos cm^3 de H_2SO_4 diluido. La disolución de color pardo intenso formada se valora con una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1000 M hasta que se decolora por completo. El volumen consumido es de 37.40 cm^3 .

Cuestiones:

3.1 ¿Qué elementos contiene el compuesto **A**?

3.2 ¿Qué compuestos pueden considerarse presentes a partir de las reacciones 1) a 4)? Calcule sus masas molares.

3.3 Formule las reacciones correspondientes a 2) a 4) para los compuestos considerados y escriba las ecuaciones correspondientes en forma iónica.

3.4 Determine, a partir de 5), qué compuesto está presente.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **3.1:** Sodio, yodo y oxígeno.
- **3.2:** Yodato de sodio, NaIO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$, con $M = 197.9 \text{ g mol}^{-1}$; y metaperyodato de sodio, NaIO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, con $M = 213.9 \text{ g mol}^{-1}$.
- **3.3:** El producto pardo es yodo, I_2 , I I , que posteriormente se reduce a yoduro, I^- , $[\text{I}-]$. El precipitado amarillo es yoduro de plata, AgI , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}-]$, que se disuelve mediante la formación de complejos con cianuro o tiosulfato. El yodato y el peryodato acidificados producen, respectivamente, tres y cuatro equivalentes de yodo por unidad fórmula. Todas las ecuaciones iónicas ajustadas se presentan a continuación.
- **3.4:** **A es metaperyodato de sodio, NaIO_4 .** Su relación estequiométrica de ocho a uno con el tiosulfato da una masa molar experimental de 213.9 g mol^{-1} .

Solución

3.1 — Elementos presentes

La llama de color amarillo intenso identifica al ion sodio, Na^+ , $[\text{Na}^+]$.

El precipitado amarillo de plata, insoluble en amoníaco pero soluble en cianuro y tiosulfato, identifica al **yoduro de plata**. Por consiguiente, la disolución incolora obtenida tras la reducción contiene yoduro, y **A contiene yodo**.

El ácido sulfuroso reduce el anión que contiene yodo de **A** a yodo de color pardo y, posteriormente, a yoduro. A su vez, **A** oxida el yoduro añadido a yodo. Estas observaciones identifican un oxoanión oxidante de yodo que contiene oxígeno.

Por tanto, los elementos son **sodio, yodo y oxígeno**.

3.2 — Posibles compuestos y sus masas molares

Las oxosales de sodio y yodo estables habituales compatibles con estas observaciones son:

Compuesto	Anión	Estado de oxidación del yodo
Yodato de sodio, NaIO ₃	Yodato, IO ₃ ⁻	+5
Metaperyodato de sodio, NaIO ₄	Metaperyodato, IO ₄ ⁻	+7

Una sal de yoduro no explicaría ni la formación de yodo al añadir un agente reductor ni la oxidación del yoduro añadido.

El enunciado no proporciona masas atómicas. Utilizando los valores estándar

$$A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{I}) = 126.90, \quad A_r(\text{O}) = 16.00,$$

se obtiene

$$M(\text{NaIO}_3) = 22.99 + 126.90 + 3(16.00) = 197.89 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NaIO}_4) = 22.99 + 126.90 + 4(16.00) = 213.89 \text{ g mol}^{-1}.$$

Los SMILES de las sales que aparecen en las respuestas describen los iones que las constituyen, no sus redes cristalinas. El yodato tiene geometría piramidal trigonal; el metaperyodato es tetraédrico. Estas geometrías no están codificadas en los SMILES.

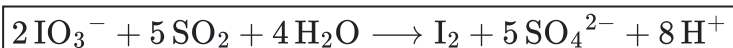
3.3 — Ecuaciones iónicas ajustadas

El ácido sulfuroso se representa a continuación como SO₂ acuoso, tal como se especifica en el enunciado. Los nombres y los SMILES de las especies adicionales se recopilan después de las ecuaciones.

Reacción 2): reducción con ácido sulfuroso

Con una cantidad limitada de ácido sulfuroso, se forma yodo. El azufre se oxida de +4 a +6.

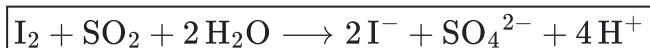
Para el yodato:



Para el peryodato:



El exceso de ácido sulfuroso reduce el yodo a yoduro incoloro:

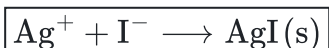


Por tanto, las reacciones globales con un exceso de ácido sulfuroso son



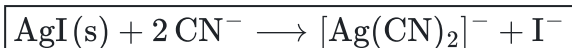
Reacción 3): precipitación y formación de complejos

Ambos compuestos candidatos dan yoduro tras la reducción completa, por lo que ambos producen el mismo precipitado de yoduro de plata:

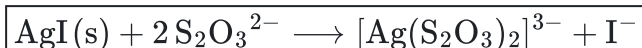


El amoníaco no produce una disolución apreciable en las condiciones del ensayo indicadas.

El cianuro disuelve el precipitado formando dicianidoargentato(I):



El tiosulfato lo disuelve formando bis(tiosulfato)argentato(I):



Reacción 4): oxidación del yoduro en disolución ácida

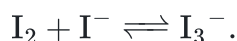
Para el yodato:



Para el peryodato:

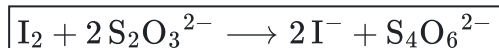


En presencia de yoduro, el yodo también forma triyoduro de color pardo:



La decoloración mediante ácido sulfuroso sigue la ecuación de reducción del yodo ya indicada en la reacción 2).

Con tiosulfato, el yodo se reduce a yoduro mientras que el tiosulfato se oxida a tetratiónato:



De forma equivalente, para el triyoduro:



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

Especie	Nombre	SMILES
IO_3^-	Yodato	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
IO_4^-	Metaperyodato	<chem>[O-]I(=O)(=O)=O</chem>
SO_2	Dióxido de azufre	<chem>O=S=O</chem>
H_2O	Agua	<chem>O</chem>
H^+	Ion hidrógeno, representación abreviada del protón acuoso	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	Sulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Ag^+	Ion plata(I)	<chem>[Ag+]</chem>
NH_3	Amoníaco	<chem>N</chem>
CN^-	Cianuro	<chem>[C-]#N</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Tiosulfato	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I_3^-	Triyoduro	<chem>I[I-]I</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Tetratiónato	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
$[\text{Ag(CN)}_2]^-$	Dicianidoargentato(I)	<chem>[C-](#N)->[Ag+]<-[C-]#N</chem>

Especie	Nombre	SMILES
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	Bis(tiosulfato)argentato(I)	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]>[Ag+]<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

Los SMILES de los complejos utilizan la notación de enlace dativo: el cianuro se coordina a través del carbono, y el tiosulfato a través de su azufre terminal. Sus representaciones simples con número de coordinación dos presentan disposiciones donador–plata–donador aproximadamente lineales. El triyoduro también es lineal; su enlace deslocalizado no está completamente representado por el SMILES.

3.4 — Identificación a partir de la valoración

La cantidad de tiosulfato consumida es

$$\begin{aligned}
 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= cV \\
 &= (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(37.40 \times 10^{-3} \text{ L}) \\
 &= 3.740 \times 10^{-3} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

Como un mol de yodo consume dos moles de tiosulfato, la cantidad total equivalente de yodo valorada es

$$n(\text{I}_2) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{2} = 1.870 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Las ecuaciones de 3.3 proporcionan las siguientes relaciones:

Compuesto candidato	Equivalentes de yodo por mol	Tiosulfato consumido por mol
NaIO_3	3	6
NaIO_4	4	8

Para una muestra de 0.1000 g, el volumen de valorante previsto es

$$V = \frac{r m}{M_c},$$

donde r es la relación molar entre el tiosulfato y el compuesto.

Por tanto,

$$V_{\text{NaIO}_3} = \frac{6(0.1000)}{197.89(0.1000)} = 0.03032 \text{ L} = 30.32 \text{ cm}^3,$$

mientras que

$$V_{\text{NaIO}_4} = \frac{8(0.1000)}{213.89(0.1000)} = 0.03740 \text{ L} = 37.40 \text{ cm}^3.$$

Solo el peryodato concuerda con el volumen de valorante medido. De forma equivalente,

$$n(A) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{8} = 4.675 \times 10^{-4} \text{ mol,}$$

y

$$M(A) = \frac{0.1000 \text{ g}}{4.675 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 213.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

El yoduro se regenera durante la valoración. Al combinar la liberación de yodo y su reducción mediante tiosulfato, se obtiene



Por consiguiente, la relación de ocho a uno sigue siendo válida cuando continúa formándose yodo durante la valoración.



La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 4: Química orgánica, estereoquímica: un ácido C₅H₈O₂, su hidrogenación y bromación

(Química orgánica, estereoquímica)

El ácido carbónico **A**, de fórmula molecular C₅H₈O₂, presenta dos isómeros geométricos, cis (**A'**) y trans (**A''**). Por hidrogenación con Pt/H₂, a partir de ambos estereoisómeros se obtiene el mismo ácido carboxílico racémico **B**, que puede separarse en los enantiómeros (+)-**B** y (-)-**B**.

A' y **A''** reaccionan rápidamente con un mol de bromo en CCl₄, en la oscuridad y a 20 °C, para dar **C**.

Cuestiones:

4.1 ¿Cuál es la constitución de **A** y **B**?

4.2 Escriba las fórmulas estereoquímicas de **A'** y **A''** y las fórmulas de proyección de Fischer de los enantiómeros de **B** (sin tener en cuenta los signos (+) o (-)).

4.3 ¿Cuántos estereoisómeros de **C** se forman simultáneamente cuando **A'** y **A''** se tratan con bromo?

4.4 Justifique brevemente su respuesta a c).

4.5 Escriba las fórmulas de proyección de Fischer y una fórmula de proyección de Newman (conformación) para todos los estereoisómeros de **C**. Indique cuáles son enantiómeros entre sí y cuáles son diastereoisómeros.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

En las designaciones A'/A'' que se utilizan a continuación, **cis/trans se refiere a los dos grupos metilo**.

- 4.1:** **A** es el ácido 2-metilbut-2-enoico, $\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. **B** es el ácido 2-metilbutanoico, $\text{CCC}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

- **4.2:** A' es el **ácido (E)-2-metilbut-2-enoico**, $O=C(O)/C(C)=C/C$; A'' es el **ácido (Z)-2-metilbut-2-enoico**, $O=C(O)/C(C)=C\backslash C$. Los enantiómeros de **B** son el **ácido (R)-2-metilbutanoico**, $O=C(O)[C@H](C)CC$, y el **ácido (S)-2-metilbutanoico**, $O=C(O)[C@@H](C)CC$. Sus proyecciones se especifican más adelante.
- **4.3:** **Dos enantiómeros a partir de cada alqueno puro; cuatro estereoisómeros en total.** El alqueno *E* da $(2R, 3S)/(2S, 3R)$, y el alqueno *Z* da $(2R, 3R)/(2S, 3S)$.
- **4.4:** La bromación es una **adición anti** estereoespecífica. El producto tiene dos centros estereogénicos y ninguna forma meso; cada alqueno da un par racémico.
- **4.5:** Los cuatro productos son estereoisómeros del **ácido 2,3-dibromo-2-metilbutanoico**, $O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C$. Sus SMILES estereoquímicos, proyecciones de Fischer y conformaciones de Newman se presentan en las tablas siguientes. Los pares de enantiómeros son $(2R, 3S)/(2S, 3R)$ y $(2R, 3R)/(2S, 3S)$; cualquier pareja formada por un miembro de cada uno de estos dos pares es una pareja de diastereoisómeros.

Solución

4.1 — Identificación de A y B

El grado de insaturación de **A** es

$$DBE = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

El carbonilo del grupo carboxilo representa un grado de insaturación. La isomería geométrica y la rápida reacción de adición de bromo identifican un doble enlace de alqueno como la otra insaturación, en el contexto de la química de alquenos que se plantea en este problema.

La hidrogenación da un ácido saturado de fórmula $C_5H_{10}O_2$. La posibilidad de resolverlo en enantiómeros exige un centro estereogénico. Con solo cinco átomos de carbono, los cuatro sustituyentes diferentes necesarios son carboxilo, etilo, metilo e hidrógeno. Por tanto, **B** es el **ácido 2-metilbutanoico**, $CCC(C)C(=O)O$:

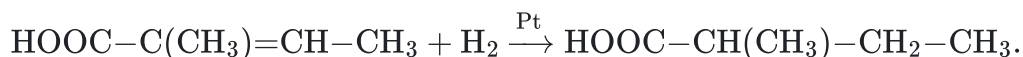


Al restituir un doble enlace en este esqueleto carbonado debe obtenerse un alqueno con dos sustituyentes diferentes en cada carbono del doble enlace. Esto sitúa el doble enlace entre C2 y C3:



Por lo tanto, **A** es el **ácido 2-metilbut-2-enoico**, $CC=C(C)C(=O)O$.

La ecuación ajustada de la hidrogenación con hidrógeno molecular, $[H][H]$, sobre platino es



C3 se convierte en un grupo metileno, por lo que desaparece la distinción geométrica original. C2 se convierte en un centro estereogénico; la hidrogenación en un entorno aquiral da cantidades iguales de los dos enantiómeros de **B** a partir de cualquiera de los dos alquenos.

4.2 — Estructuras geométricas de A y proyecciones de Fischer de B

Numere el carbono del carboxilo como C1. Para especificar los dibujos de los alquenos, coloque **C2 a la izquierda y C3 a la derecha**, unidos por un doble enlace horizontal. Coloque los sustituyentes por encima y por debajo de él de la siguiente manera:

Forma	Nombre y SMILES estereoquímico	Encima de C2; encima de C3	Debajo de C2; debajo de C3
A' , grupos metilo en cis	Ácido (E)-2-metilbut-2-enoico, <chem>O=C(O)/C(C)=C/C</chem>	COOH; H	CH ₃ ; CH ₃
A'' , grupos metilo en trans	Ácido (Z)-2-metilbut-2-enoico, <chem>O=C(O)/C(C)=C\C</chem>	COOH; CH ₃	CH ₃ ; H

Para las asignaciones E/Z , el sustituyente de mayor prioridad es COOH en C2 y CH₃ en C3. En consecuencia, **los grupos metilo en cis corresponden a E**, mientras que **los grupos metilo en trans corresponden a Z**.

Para las proyecciones de Fischer de **B**, coloque COOH **arriba y CH₂CH₃ abajo**. Los enlaces horizontales apuntan hacia el observador; los enlaces verticales se alejan de él.

Enantiómero	Sustituyente izquierdo	Sustituyente derecho	SMILES estereoquímico
Ácido (R)-2-metilbutanoico	H	CH ₃	<chem>O=C(O)[C@H](C)CC</chem>
Ácido (S)-2-metilbutanoico	CH ₃	H	<chem>O=C(O)[C@@H](C)CC</chem>

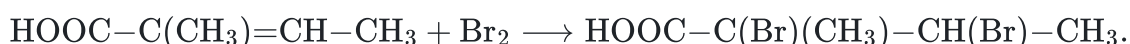
El orden de prioridad es



Estas proyecciones son imágenes especulares. Sus configuraciones R/S no determinan cuál tiene rotación óptica positiva o negativa.

4.3 — Número de productos de bromación

El bromo, BrBr, se adiciona al doble enlace en tetracloruro de carbono, CCl₄, en la oscuridad y a 20 °C:



Así, un mol de **A** consume un mol de bromo. El producto **C** es el **ácido 2,3-dibromo-2-metilbutanoico**, O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C, de fórmula C₅H₈Br₂O₂.

Tanto C2 como C3 son centros estereogénicos. El producto no tiene ninguna simetría interna que pueda dar lugar a una forma meso, por lo que su número total de estereoisómeros es

$$2^2 = \boxed{4}.$$

La adición anti estereoespecífica da:

Alqueno de partida	Productos
A_E , aquí A'	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>) y (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>), en cantidades iguales
A_Z , aquí A''	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>) y (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), en cantidades iguales

Por lo tanto, **cada isómero geométrico bromado por separado da dos estereoisómeros**, mientras que la bromación de una mezcla que contenga ambos da **los cuatro**. Las cantidades relativas de los dos pares racémicos dependen de la mezcla de partida.

4.4 — Razones del resultado estereoquímico

En las condiciones indicadas, la bromación electrófila es una **adición anti**: los dos nuevos enlaces carbono–bromo se forman en caras opuestas del doble enlace original.

Para cualquiera de los dos alquenos planos, las dos vías de adición relacionadas por reflexión especular son igualmente probables en el entorno aquiral de la reacción. Por ello, dan cantidades iguales de dos enantiómeros.

Cambiar el alqueno de partida de *E* a *Z* cambia la configuración relativa producida por la adición anti y da el otro par de enantiómeros. Ningún producto es meso porque los dos centros estereogénicos tienen conjuntos de sustituyentes diferentes: C2 lleva un grupo carboxilo y un grupo metilo, mientras que C3 lleva un hidrógeno y un grupo metilo.

4.5 — Proyecciones de Fischer, proyecciones de Newman y relaciones

Para cada proyección de Fischer de **C**, dibuje la cadena principal vertical en este orden:

COOH arriba, C2, C3, CH₃ abajo.

La tabla especifica todos los sustituyentes horizontales. Como es habitual, los enlaces horizontales apuntan hacia el observador y los enlaces verticales se alejan de él.

Estereoisómero del ácido 2,3-dibromo-2-metilbutanoico	C2: izquierda / derecha	C3: izquierda / derecha	SMILES estereoquímico
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	Br / CH ₃	Br / H	O=C(O)[C@](Br)(C)[C@H](Br)C
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	CH ₃ / Br	H / Br	O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@H](Br)C
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / CH ₃	H / Br	O=C(O)[C@](Br)(C)[C@H](Br)C
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	CH ₃ / Br	Br / H	O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@H](Br)C

Las asignaciones de configuración utilizan estos órdenes de prioridad:

C2 : Br > CH(Br)CH₃ > COOH > CH₃,

C3 : Br > C(Br)(CH₃)COOH > CH₃ > H.

En C2, el carbono bromado vecino tiene mayor prioridad que el carbono del carboxilo porque su lista de átomos enlazados comienza con bromo, que tiene mayor prioridad que el oxígeno.

Para las **proyecciones de Newman**, mire **desde C2 hacia C3**, con C2 representado por el punto delantero y C3 por el círculo trasero. Utilice las posiciones de las horas de un reloj tal como las ve el observador:

- Los enlaces delanteros ocupan las posiciones de **las 12, las 4 y las 8**.
- Los enlaces traseros ocupan las posiciones de **las 2, las 6 y las 10**.

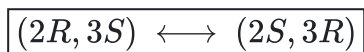
La siguiente tabla especifica una conformación alternada para cada estereoisómero:

Configuración	C2 delantero: posiciones de las 12 / 4 / 8	C3 trasero: posiciones de las 2 / 6 / 10
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / CH ₃ / Br	Br / CH ₃ / H

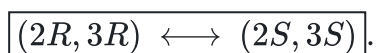
Configuración	C2 delantero: posiciones de las 12 / 4 / 8	C3 trasero: posiciones de las 2 / 6 / 10
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / Br / CH ₃	H / CH ₃ / Br
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / CH ₃ / Br	H / CH ₃ / Br
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / Br / CH ₃	Br / CH ₃ / H

Estas posiciones del reloj especifican conformaciones, que los SMILES estereoquímicos no codifican. La rotación alrededor del enlace sencillo C2–C3 cambia la conformación sin cambiar la configuración; «adición anti» describe las caras por las que se produce la adición en la reacción.

Los **pares de enantiómeros** son



y



Cada miembro del primer par es **diastereoisómero** de cada miembro del segundo par.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 5: Química inorgánica: hidrólisis alcalina de un disilano parcialmente metilado

(Química inorgánica)

A partir de 20 mg de disilano parcialmente metilado, Si₂H_{6-x}(CH₃)_x, se desprenden 27.8 cm³ de hidrógeno durante la hidrólisis alcalina a 294 K y 97400 Pa.

5.1 ¿Por qué reacciona el enlace Si-Si del disilano durante la hidrólisis?

5.2 ¿Por qué reaccionan los enlaces Si-H del disilano durante la hidrólisis?

5.3 Calcule el grado de sustitución *x* del disilano metilado.

5.4 Escriba la ecuación de reacción completa de la hidrólisis.

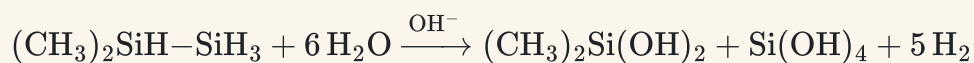
5.5 ¿Cuántos isómeros puede presentar el compuesto calculado? Indique la fórmula estructural de cada isómero.

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

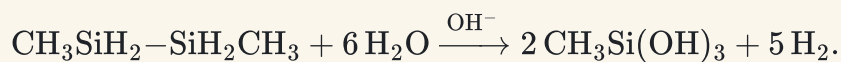
Respuestas

- 5.1:** El ataque nucleófilo al silicio permite la ruptura del enlace Si–Si, favorecida por la formación de enlaces Si–O fuertes. La sustitución de ambos extremos de este enlace por grupos hidroxilo produce **un equivalente de hidrógeno**.
- 5.2:** Los enlaces Si–H están polarizados hacia el hidrógeno. Su hidrógeno tiene carácter de hidruro y se combina con el hidrógeno de carácter protónico del agua, produciendo **un equivalente de hidrógeno por enlace Si–H**.

- **5.3:** $x = 2$. El compuesto es el dimetildisilano, $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, de fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Si}_2$.
- **5.4:** Escritas con los productos primarios de tipo silanol, sin condensar, las ecuaciones para los dos isómeros posibles son



y



Sus formas iónicas en medio alcalino se analizan más adelante.

- **5.5:** Hay **dos isómeros constitucionales** dentro de la familia de disilanos metilados especificada:
- **1,1-Dimetildisilano:** $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}](\text{C})[\text{SiH}_3]$.
- **1,2-Dimetildisilano:** $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}_2][\text{SiH}_2]\text{C}$.

Solución

5.1 — Hidrólisis del enlace silicio-silicio

El compuesto de partida es el disilano, Si_2H_6 , $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$. Las especies pequeñas que intervienen son el agua, H_2O , o; el ion hidróxido, OH^- , $[\text{OH}^-]$; y el dihidrógeno, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$.

El silicio puede experimentar un ataque nucleófilo por parte del hidróxido mediante un aumento de su número de coordinación. Esto facilita la ruptura del enlace $\text{Si}-\text{Si}$, relativamente débil. La formación de enlaces $\text{Si}-\text{O}$ fuertes hace que la transformación global sea favorable; el enlace $\text{Si}-\text{Si}$ inicial no tiene por qué ser polar.

Para contabilizar el hidrógeno, la ruptura sustituye el enlace $\text{Si}-\text{Si}$ por un grupo hidroxilo en cada silicio. Dos moléculas de agua aportan estos grupos hidroxilo, dejando dos átomos de hidrógeno que forman una molécula de dihidrógeno.

Por tanto,

un enlace $\text{Si}-\text{Si}$ aporta una molécula de H_2 .

Esto también concuerda con el balance de los estados de oxidación: cada silicio pasa de $+\text{III}$ a $+\text{IV}$, aportando en total dos electrones para reducir el hidrógeno procedente del agua.

5.2 — Hidrólisis de los enlaces silicio-hidrógeno

El silicio es menos electronegativo que el hidrógeno, por lo que un enlace $\text{Si}-\text{H}$ presenta un silicio con carga parcial positiva y un hidrógeno con carga parcial negativa y carácter de hidruro.

Durante la hidrólisis, un grupo hidroxilo sustituye al hidrógeno unido al silicio. Ese hidrógeno se combina con un hidrógeno de carácter protónico del agua para formar dihidrógeno. En consecuencia, la sustitución de cada enlace $\text{Si}-\text{H}$ por un grupo $\text{Si}-\text{OH}$ consume una molécula de agua y libera una molécula de hidrógeno.

Los grupos metilo permanecen unidos a través de sus enlaces $\text{Si}-\text{C}$. Por tanto, una molécula que contiene $6 - x$ átomos de hidrógeno unidos al silicio y un enlace $\text{Si}-\text{Si}$ produce

$$n(\text{H}_2) = (7 - x) n(\text{disilano metilado}).$$

5.3 — Cálculo de x

Tratando el hidrógeno como un gas ideal, con

$$V = 27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\text{y } R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(97400 \text{ Pa})(27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(294 \text{ K})} \\ &= 1.108 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Utilizando las masas molares atómicas estándar 28.085, 12.011 y 1.008 g mol⁻¹ para el silicio, el carbono y el hidrógeno, respectivamente,

$$\begin{aligned} M(x) &= 2(28.085) + (6 - x)(1.008) + x(12.011 + 3(1.008)) \\ &= (62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

La masa de la muestra es 0.020 g, por lo que

$$1.108 \times 10^{-3} \text{ mol} = (7 - x) \frac{0.020 \text{ g}}{(62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Al resolver con valores intermedios sin redondear, se obtiene $x \approx 2.00$. Como x cuenta los sustituyentes metilo,

$$x = 2.$$

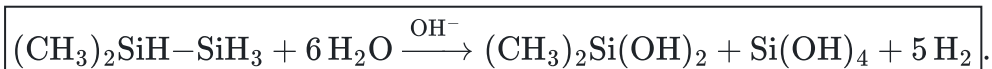
Como comprobación, la masa molar es 90.27 g mol⁻¹, lo que da aproximadamente 2.22×10^{-4} mol de compuesto. Sus cuatro enlaces Si—H y su único enlace Si—Si producen cinco equivalentes de hidrógeno, en concordancia con el volumen medido.

5.4 — Ecuaciones de hidrólisis completas

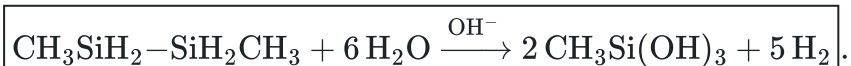
Cada silicio adquiere un grupo hidroxilo por cada enlace Si—H y por su extremo del enlace Si—Si. Los productos primarios son:

Producto	Nombre	SMILES
(CH ₃) ₂ Si(OH) ₂	Dimetilsilanodiol	C[Si](C)(O)O
Si(OH) ₄	Ácido ortosilícico	O[Si](O)(O)O
CH ₃ Si(OH) ₃	Metilsilanotriol	C[Si](O)(O)O

Para el **1,1-dimetildisilano**, el silicio que porta dos grupos metilo adquiere dos grupos hidroxilo; el otro silicio adquiere cuatro:



Para el **1,2-dimetildisilano**, cada silicio adquiere tres grupos hidroxilo:



Estas ecuaciones expresan la ruptura completa de los enlaces hidrolizables. En disolución alcalina, los productos hidroxilados establecen equilibrios ácido-base. Por ejemplo, **con un grupo hidroxilo desprotonado en cada silicio**, las ecuaciones iónicas netas ajustadas correspondientes son



y



Los iones de estas representaciones son:

Ion	Nombre	SMILES
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}]^-$	Hidroxi(dimetil)silanolato	<chem>C[Si](C)(O)[O-]</chem>
$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$	Trihidrogeoortosilicato	<chem>O[Si](O)(O)[O-]</chem>
$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$	Dihidroxi(metil)silanolato	<chem>C[Si](O)(O)[O-]</chem>

La desprotonación adicional o la condensación dependen de las condiciones de la disolución y no modifican la producción de cinco equivalentes de hidrógeno.

5.5 — Enumeración de los isómeros

Se distribuyen los dos grupos metilo entre los dos átomos de silicio equivalentes. Las distribuciones distintas son



La distribución (0, 2) es idéntica a (2, 0) tras intercambiar los átomos de silicio.

Isómero	Fórmula estructural	SMILES
1,1-Dimetildisilano	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$	<chem>C[SiH](C)[SiH3]</chem>
1,2-Dimetildisilano	$\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$	<chem>C[SiH2][SiH2]C</chem>

Ninguna de las dos estructuras tiene un centro estereogénico de silicio: cada silicio tiene al menos dos sustituyentes idénticos. La rotación alrededor del enlace simple Si—Si da lugar a conformaciones, no a isómeros constitucionales adicionales.

Por tanto, el número solicitado es **2**.

La solución se comprobó con la solución oficial.

Problema 6: Química orgánica, síntesis: productos a partir de benzaldehído y ácido malónico

(Química orgánica, síntesis)

El benzaldehído y el ácido malónico reaccionaron en piridina a 80 °C, dando lugar (entre otros productos) a CO_2 y al compuesto **A** con un rendimiento de aproximadamente el 80 % del valor teórico. La hidrogenación catalítica de 1.48 g de **A** sobre Pt a temperatura ambiente y presión normal produjo **B**, con un consumo de 0.25 litros de hidrógeno. Al hacer reaccionar **B** con un ácido polifosfórico (en las condiciones de Friedel-Crafts), se puede aislar el compuesto **C**,

acompañado de dos subproductos ácidos isómeros. Los subproductos **Da** y **Db** pueden formarse en mayor cantidad cuando la concentración de **B** en el medio de reacción es elevada, y su formación puede suprimirse mediante dilución.

El análisis elemental de **C** da un 81.8 % de carbono y un 6.1 % de hidrógeno. Los valores correspondientes para **Da** y **Db**, idénticos dentro del error experimental, son 76.6 % y 6.4 %, respectivamente. Una cantidad de 2.82 g tanto de **Da** como de **Db** requiere aproximadamente 100 cm³ de disolución de hidróxido de potasio 0.1 N para su neutralización. **C** puede purificarse por destilación (p. eb. 243 – 245 °C), tras lo cual presenta un punto de fusión de 40 °C y una densidad de 1.09 g/cm³. La masa molecular relativa puede obtenerse mediante espectrometría de masas y su valor es 132.

Utilizando esta información, resuelva los siguientes problemas:

6.1 La fórmula estructural de **A**.

6.2 La fórmula estructural de **B**.

6.3 La fórmula estructural de **C**.

6.4 Las fórmulas estructurales de **Da** y **Db**.

6.5 Proponga una vía alternativa para la síntesis de **A** utilizando los materiales de partida más sencillos posibles y formando al menos un enlace C–C.

6.6 Proponga una vía alternativa para la síntesis de **B** utilizando los materiales de partida más sencillos posibles y formando al menos un enlace C–C.

6.7 Indique las fórmulas estructurales de los productos de las siguientes reacciones:

- a) **C** + hydroxylamine (with acid catalysis) →
- b) **C** + phenylmagnesium bromide (C₆H₅MgBr) and subsequent treatment under acidic conditions →
- c) **C** + benzaldehyde + C₂H₅O[−] Na⁺ →

Enunciado traducido del texto oficial en inglés.

Respuestas

- **6.1 — A:** Ácido cinámico, normalmente con predominio del isómero *E*:
O=C(O)/C=C/c1ccccc1.
- **6.2 — B:** Ácido 3-fenilpropanoico (ácido hidrocinámico): O=C(O)CCc1ccccc1.
- **6.3 — C:** Indan-1-ona: O=C1CCc2ccccc21.
- **6.4 — Da y Db:** Asignando las etiquetas arbitrariamente:
 - **Da:** Ácido 3-[2-(3-fenilpropanoil)fenil]propanoico, el isómero orto:
O=C(O)CCc1ccccc1C(=O)CCc1ccccc1.
 - **Db:** Ácido 3-[4-(3-fenilpropanoil)fenil]propanoico, el isómero para:
O=C(O)CCc1ccc(C(=O)CCc2ccccc2)cc1.

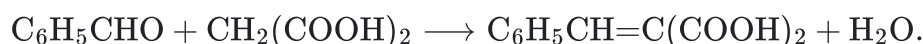
- **6.5:** Síntesis de Perkin de **A** a partir de benzaldehído y anhídrido acético, utilizando acetato de sodio y calor, seguida de hidrólisis.
- **6.6:** Síntesis malónica de **B**: bencilación del malonato de dietilo, seguida de hidrólisis y descarboxilación.
- **6.7(a):** Oxima de la indan-1-ona: ON=C1CCc2ccccc21; no se especifica su composición *E/Z*.
- **6.7(b):** 3-Fenil-1H-indeno: c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1, formado por deshidratación catalizada por ácido del alcohol terciario producido inicialmente.
- **6.7(c):** 2-Bencilidenindan-1-ona, normalmente con predominio de *E*:
O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21.

Solución

6.1 — Identificación de A

El benzaldehído O=Cc1ccccc1 y el ácido malónico O=C(O)CC(=O)O experimentan una condensación de Knoevenagel–Doebner en piridina c1ccncc1.

La condensación da primero ácido bencilidenmalónico O=C(O)C(=Cc1ccccc1)C(=O)O:



La descarboxilación produce después ácido cinámico:



Los subproductos son agua O y dióxido de carbono O=C=O. Por tanto, la reacción global ajustada es



Así, **A** es el ácido cinámico, C9H8O2, con masa molar

$$M_A = 9(12) + 8(1) + 2(16) = 148 \text{ g mol}^{-1}.$$

El producto mayoritario habitual es el isómero *E*, más estable.

6.2 — Identificación de B

La cantidad de **A** hidrogenada es

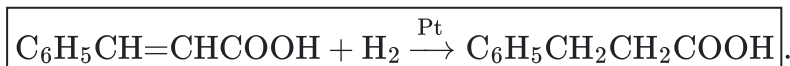
$$n_A = \frac{1.48 \text{ g}}{148 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}.$$

Si reacciona un mol de hidrógeno molecular, [H][H], por cada mol de **A**, el volumen observado corresponde a

$$V_m = \frac{0.25 \text{ L}}{0.0100 \text{ mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1},$$

lo que concuerda, con la precisión de los datos del problema, con un gas a temperatura ambiente y presión normal. Por tanto, se consume aproximadamente un equivalente de hidrógeno.

La hidrogenación reduce el doble enlace de la cadena lateral:



Por tanto, **B** es el ácido 3-fenilpropanoico, C9H10O2, con $M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$.

6.3 — Identificación de C

El porcentaje de oxígeno es

$$100 - 81.8 - 6.1 = 12.1\%.$$

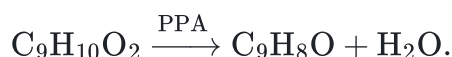
Utilizando $M_C = 132 \text{ g mol}^{-1}$ y las masas atómicas enteras habituales, se obtienen los números de átomos por molécula:

$$N_C = \frac{0.818(132)}{12} = 9.00, \quad N_H = \frac{0.061(132)}{1} = 8.05, \quad N_O = \frac{0.121(132)}{16} = 1.00.$$

Por consiguiente, la fórmula molecular es



Esta difiere de la de **B**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, en una molécula de agua:



El ácido polifosfórico activa el grupo carboxilo para una acilación de Friedel–Crafts intramolecular. Un carbono en posición orto del anillo aromático se enlaza con el carbono del carboxilo, cerrando un anillo de cinco miembros.

En consecuencia, **C** es la **indan-1-ona**. Su anillo de cinco miembros contiene el carbono carbonílico y dos grupos metileno, y comparte una arista con el anillo bencénico. Su fórmula también da seis grados de insaturación:

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 8}{2} = 6,$$

que corresponden al anillo bencénico, al anillo adicional y al enlace carbonílico.

6.4 — Identificación de Da y Db

El hidróxido de potasio $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ es monobásico. La cantidad utilizada en la valoración es

$$n_{\text{eq}} = (0.100 \text{ L})(0.1 \text{ eq L}^{-1}) \simeq 0.010 \text{ eq}.$$

Así, cada subproducto tiene una masa equivalente de

$$E = \frac{2.82 \text{ g}}{0.010 \text{ eq}} \simeq 282 \text{ g eq}^{-1}.$$

La dependencia de la concentración sugiere una reacción **intermolecular** en la que intervienen dos moléculas de **B**. Si el grupo carboxilo activado de una molécula acila el anillo aromático de otra, el producto resultante conserva un grupo carboxilo:



La fórmula molecular y la masa molar previstas son

$$2 \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3, \\ M_D = 2(150) - 18 = 282 \text{ g mol}^{-1}.$$

Como este producto tiene un grupo carboxilo, su masa equivalente también es 282 g eq^{-1} , en concordancia con la valoración. Su composición elemental calculada es

$$w_C = \frac{18(12)}{282} \times 100 = 76.6\%,$$

$$w_H = \frac{18(1)}{282} \times 100 = 6.38\% \approx 6.4\%.$$

Ambos valores concuerdan con los valores medidos.

El sustituyente $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ya presente está unido al anillo aromático a través de un carbono alquílico y dirige la sustitución electrófila principalmente a las posiciones **orto y para**. El grupo entrante es $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. Esto da las dos estructuras indicadas como **Da** y **Db**.

La dilución suprime la formación de estos productos porque la acilación intermolecular requiere una segunda molécula de **B**, mientras que la formación de **C** cierra un anillo dentro de una sola molécula. Las etiquetas **Da** y **Db** pueden intercambiarse.

6.5 — Síntesis alternativa de A

Una alternativa adecuada es la **reacción de Perkin**.

Caliente benzaldehído con anhídrido acético $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ en presencia de acetato de sodio $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ y, a continuación, realice un tratamiento acuoso. La ecuación global ajustada es



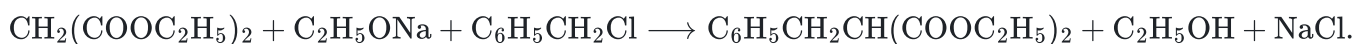
El otro producto orgánico es el ácido acético $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

El nuevo enlace C–C une el carbono aldehídico original con un carbono metílico aportado por el anhídrido acético. La condensación y la posterior hidrólisis producen **A**, normalmente con predominio del ácido *E*-cinámico.

6.6 — Síntesis alternativa de B

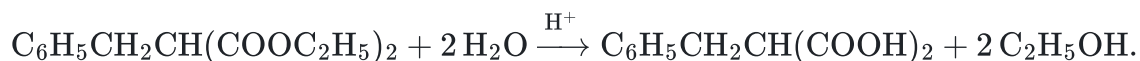
Una alternativa habitual es la **síntesis malónica**, utilizando malonato de dietilo $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ y cloruro de bencilo ClC_6H_5 .

En primer lugar, el etóxido de sodio $\text{CC}[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$ extrae un protón del malonato de dietilo. El anión malonato resultante, $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{CH}^-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, ataca al cloruro de bencilo en una reacción S_N2 . La ecuación combinada ajustada es

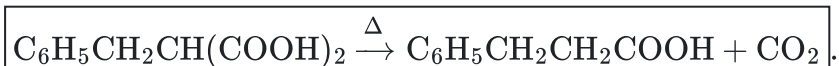


El producto orgánico es el bencilmalonato de dietilo $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. Los coproductos son etanol CCO y cloruro de sodio $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

La hidrólisis de ambos grupos éster da ácido bencilmalónico $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



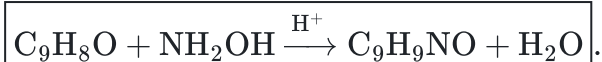
El calentamiento provoca después la descarboxilación:



El producto es **B**. El nuevo enlace C–C requerido se forma entre el carbono bencílico y el carbono central del malonato.

6.7(a) — Reacción con hidroxilamina

La hidroxilamina NO se condensa con el grupo carbonilo cetónico bajo catálisis ácida, produciendo la **oxima de la indan-1-ona**:



El grupo C=O original se convierte en C=N–OH.

La conectividad es ON=C1CCc2ccccc21. Como los dos recorridos por el anillo unidos al carbono imínico son diferentes, pueden existir isómeros geométricos:

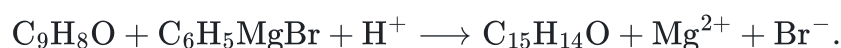
- Oxima (*E*) de la indan-1-ona: O/N=C1\CCc2ccccc21.
- Oxima (*Z*) de la indan-1-ona: O/N=C1/CCc2ccccc21.

El problema no establece sus proporciones.

6.7(b) — Adición de Grignard y posterior tratamiento ácido

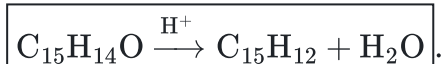
El bromuro de fenilmagnesio Br[Mg]c1ccccc1 adiciona un grupo fenilo al carbono carbonílico. Este SMILES representa la conectividad formal; omite la coordinación del disolvente y la agregación.

La protonación da inicialmente **1-fenilindan-1-ol**, OC1(c2ccccc2)CCc2ccccc21, formado como racemato. Una ecuación ajustada para la adición y el tratamiento ácido es



Aquí, los iones del tratamiento son el ion hidrógeno [H+], el ion magnesio(II) [Mg+2] y el bromuro [Br-].

El alcohol bencílico terciario experimenta después una **deshidratación catalizada por ácido**:

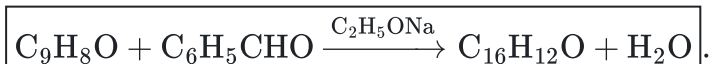


La protonación del grupo hidroxilo permite la pérdida de agua. La eliminación de un protón del grupo metileno adyacente forma un doble enlace entre ese carbono y el antiguo carbono carbonílico.

Por tanto, el producto final es **3-fenil-1H-indeno**, c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1. En la numeración original de la indanona, el grupo fenilo permanece en C1 y el nuevo doble enlace se sitúa entre C1 y C2; la renumeración del indeno da el nombre indicado anteriormente.

6.7(c) — Reacción con benzaldehído y etóxido de sodio

El etóxido extrae un hidrógeno α de C2 de la indan-1-ona. El enolato resultante ataca al benzaldehído y el producto de adición aldólica pierde agua para formar una enona conjugada. Se trata de una condensación de Claisen–Schmidt:



El producto es **2-bencilidenindan-1-ona**. El carbonilo cetónico original se conserva y C2 lleva un grupo exocíclico =CHC₆H₅.

El producto *E*, normalmente favorecido, es O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21; el grupo fenilo y el lado del anillo que contiene el carbonilo se encuentran en lados opuestos del doble enlace exocíclico.

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.